

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO PROCESSO DE  
BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTES LÍQUIDOS EM  
REATORES COM BIOFILME**

**Heloisa de Lima Brandão**

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza

**Co-orientador :** Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

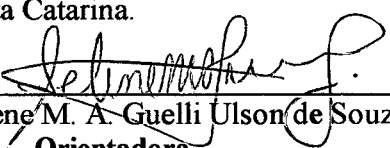
Florianópolis SC, fevereiro de 2002.

# **Transferência de Massa no Processo de Biodegradação de Efluentes Líquidos em Reatores com Biofilme**

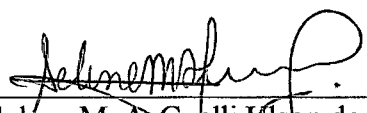
Por

**Heloisa de Lima Brandão**

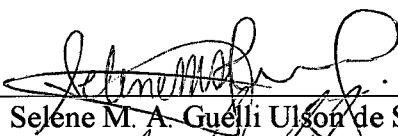
Tese julgada para obtenção do título de **Doutora em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

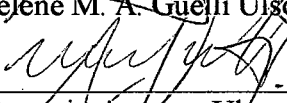
  
Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
Orientadora

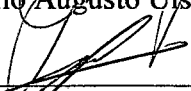
  
Prof. Dr. Antonio Augusto Ulson de Souza  
Co-orientador

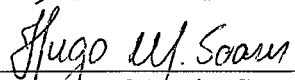
  
Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
Coordenadora do CPGENQ

## **Banca Examinadora:**


  
Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

  
Prof. Dr. Antonio Augusto Ulson de Souza

  
Prof. Dr. Agenor Furigo Junior

  
Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

  
Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenez

  
Prof.ª Dr.ª Maria Helena Andrade Santana

**Florianópolis, 27 de Fevereiro de 2002**

**Para Paulo, Paulo de Tarso e Ricardo  
Augusto, como uma forma especial de  
manifestar meu amor e o meu carinho.**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Paulo, ao Paulo de Tarso, ao Ricardo Augusto, a minha mãe e aos meus irmãos, pelo apoio, compreensão, estímulo e por acreditarem...

À Professora Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, porque além de conhecimento, que foi determinante para este trabalho, me ofereceram lições de dedicação acadêmica e de amizade.

Aos Professores do Curso de Pós-Graduação, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos colegas do LABSIN, mais do que partícipes, verdadeiros cúmplices da caminhada.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, em especial ao Edevilson, Secretário do CPGENQ, por todos esses anos de convívio.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos os amigos que, embora não citados nominalmente, foram importantes durante o trajeto percorrido.



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	ix
SIMBOLOGIA .....	x
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 BIOFILMES.....	6
2.2 PROCESSOS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	9
2.2.1 REATORES DE FILME FIXO.....	12
2.3 MODELAGEM DE REATORES COM BIOFILME.....	17
2.4 CINÉTICA DE PROCESSOS BIOLÓGICOS.....	25
2.5 DESNITRIFICAÇÃO.....	33
CAPÍTULO III – FORMULAÇÃO PROPOSTA.....	40
3.1 FORMULAÇÃO NA MICROESCALA.....	42
3.2 FORMULAÇÃO NA MACROESCALA.....	61
3.2.1 PROBLEMA DE FECHAMENTO.....	81
3.3 .CONDIÇÕES DE CONTORNO.....	95
CAPÍTULO IV – PROCEDIMENTO NUMÉRICO.....	98
4.1 EQUAÇÃO GOVERNANTE.....	98
4.1.1 TRANSFORMAÇÃO DA EQUAÇÃO GOVERNANTE PARA O SISTEMA DE COORDENADAS GENERALIZADAS.....	99
4.2 ESQUEMA NUMÉRICO.....	103
4.2.1 DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES.....	103
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	111
5.1 PARÂMETROS DO PROCESSO.....	113
5.1.1 POROSIDADE DA MICROESCALA.....	113
5.1.2 POROSIDADE DA MACROESCALA.....	113
5.1.3 DIFUSIVIDADE EFETIVA NA MICROESCALA.....	114

5.1.4 COEFICIENTE DE DISPERSÃO TOTAL NA MACROESCALA.....	115
5.1.5 DIFUSIVIDADE EFETIVA NA MACROESCALA.....	116
5.1.6 ÁREA SUPERFICIAL POR UNIDADE DE VOLUME NA MACROESCALA	116
5.1.7 COEFICIENTE CONVECTIVO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	116
5.1.8 PARÂMETROS CINÉTICOS.....	117
5.2 DESNITRIFICAÇÃO EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO COM SUPORTE DE AREIA E FONTE DE CARBONO MELAÇO .....	118
5.3 DESNITRIFICAÇÃO EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO COM SUPORTE DE AREIA E FONTE DE CARBONO ETANOL.....	132
5.4 DESNITRIFICAÇÃO EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO COM SUPORTE DE CARVÃO ATIVADO E FONTE DE CARBONO MELAÇO.....	140
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	146
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	150
APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DA FORMULAÇÃO PARA CINÉTICA DE MICHAELIS – MENTEN E REAÇÕES SEQUENCIAIS.....	158
A.1 FORMULAÇÃO DA MICROESCALA.....	158
A.2 FORMULAÇÃO DA MACROESCALA.....	171
A.2.1 PROBLEMA DE FECHAMENTO.....	181
APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	190

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	- Diagrama esquemático do filtro biológico.....	12
Figura 2.2	- Diagrama esquemático de um reator biológico de disco rotativo .....	13
Figura 2.3	- Diagrama esquemático de reator leito fluidizado com oxigenação externa..	16
Figura 2.4	- Diagrama esquemático do reator “airlift” .....	17
Figura 2.5	- Gráfico da velocidade de reação, $r$ como função da concentração de substrato, $S$ .....	27
Figura 3.1	- Esquema representativo de um reator com biofilme – apresentação das diferentes escalas.....	41
Figura 3.2	- Volume de controle referente à microescala.....	42
Figura 3.3	- Volume de controle referente à macroescala.....	61
Figura 4.1	- Representação do volume de controle no plano $\xi - \eta$ .....	104
Figura 5.2-1	- Bancada experimental (Boaventura e Rodrigues, 1988).....	119
Figura 5.2-2	- Perfil de concentração de nitrato - $N-NO_3^-$ - e nitrito - $N-NO_2^-$ - ao longo do biorreator para o Caso 01.....	122
Figura 5.2-3	- Perfil de concentração de nitrato - $N-NO_3^-$ - e nitrito - $N-NO_2^-$ - ao longo do biorreator para o Caso 02.....	122
Figura 5.2-4	- Perfil de concentração de nitrato - $N-NO_3^-$ - e nitrito - $N-NO_2^-$ - ao longo do biorreator para o Caso 03. ....	123
Figura 5.2-5	- Perfil de concentração de nitrato - $N-NO_3^-$ - e nitrito - $N-NO_2^-$ - ao longo do biorreator para o Caso 04.....	123
Figura 5.2-6	- Perfil de concentração de nitrato - $N-NO_3^-$ - e nitrito - $N-NO_2^-$ - ao longo do biorreator para o Caso 05. ....	124
Figura 5.2-7	- Perfil de concentração de nitrato - $N-NO_3^-$ - e nitrito - $N-NO_2^-$ - ao longo do biorreator para o Caso 06.....	124
Figura 5.2-8	- Perfil de concentração de nitrato ao longo do reator para diferentes concentrações de $N-NO_3^-$ na alimentação (Caso3).....	126
Figura 5.2-9	- Perfil de concentração de nitrito ao longo do reator para diferentes concentrações de $N-NO_3^-$ na alimentação (Caso3).....	126
Figura 5.2-10	- Perfil de concentração de nitrato ao longo do reator para diferentes velocidades de alimentação (Caso3).....	127
Figura 5.2-11	- Perfil de concentração de nitrito ao longo do reator para diferentes velocidades de alimentação (Caso3).....	128
Figura 5.2-12	- Perfil de concentração de nitrato para diferentes diâmetros do biorreator (Caso3).....	129
Figura 5.2-13	- Perfil de concentração de nitrito para diferentes diâmetros do biorreator (Caso3).....	129
Figura 5.2-14	- Perfil de concentração de nitrato para diferentes alturas do biorreator (Caso3).....	130
Figura 5.2-15	- Perfil de concentração de nitrito para diferentes alturas do biorreator (Caso3).....	131
Figura 5.3-1	- Perfil de concentração de nitrato ( $NO_3^-$ ) ao longo do biorreator sem recirculação.....	135

Figura 5.3-2	- Perfil de concentração de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) ao longo do biorreator sem recirculação.....	136
Figura 5.3-3	- Perfil de concentração de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) ao longo do biorreator com recirculação de 0,5 l/min.....	136
Figura 5.3-4	- Perfil de concentração de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) ao longo do biorreator com recirculação de 0,5 l/min.....	137
Figura 5.3-5	- Perfil de concentração de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) ao longo do biorreator com recirculação de 1,7 l/min.....	137
Figura 5.3-6	- Perfil de concentração de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) ao longo do biorreator com recirculação de 1,7 l/min.....	138
Figura 5.4-1	- Perfil de concentração de nitrato - $\text{N-NO}_3^-$ - ao longo do biorreator para o Caso 01.....	143
Figura 5.4-2	- Perfil de concentração de nitrato - $\text{N-NO}_3^-$ - ao longo do biorreator para o Caso 02.....	144
Figura 5.4-3	- Perfil de concentração de nitrato - $\text{N-NO}_3^-$ - ao longo do biorreator para o Caso 03.....	144

## LISTA DE TABELAS

Tabela	3.2-1	- Equação final do modelo de uma única equação, condições de contorno e as restrições envolvidas	96
Tabela	5.2-1	- Características físicas do suporte – partículas de areia .....	118
Tabela	5.2-2	- Composição do melaço e da alimentação.....	118
Tabela	5.2-3	- Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração e das condições restritivas específicas.....	120
Tabela	5.2-4	- Valores das condições restritivas específicas.....	121
Tabela	5.2-5	- Desvios máximos da concentração e concentração máxima de nitrito.....	125
Tabela	5.3-1	- Características físicas do suporte – partículas de areia .....	132
Tabela	5.3-2	- Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração e das condições restritivas específicas.....	133
Tabela	5.3-3	- Valores das condições restritivas específicas.....	134
Tabela	5.3-4	- Desvios máximos da concentração de nitrato.....	138
Tabela	5.4-1	- Características físicas do suporte – partículas de carvão ativado .....	140
Tabela	5.4-2	- Composição da alimentação.....	140
Tabela	5.4-3	- Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração e das condições restritivas específicas.....	141
Tabela	5.4-4	- Valores das condições restritivas específicas.....	142
Tabela	5.4-5	- Desvios máximos da concentração de nitrato.....	145

## SIMBOLOGIA

- $a_v|_{\beta\sigma}$  - Área por unidade de volume na macroescala, ( $= A_{\beta\sigma}/\mathcal{V}_\omega$ ), [1/L]
- $a_v|_{\gamma\kappa}$  - Área por unidade de volume na microescala, ( $= A_{\gamma\kappa}/\mathcal{V}_\sigma$ ), [1/L]
- $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$  - Área superficial  $\beta\sigma$ , ( $= \mathcal{A}_{\sigma\beta}$ ), [L<sup>2</sup>]
- $\mathcal{A}_{\beta e}$  - Área superficial nas entradas e saídas da fase  $\beta$ , [L<sup>2</sup>]
- $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$  - Área superficial  $\gamma\kappa$ , [L<sup>2</sup>]
- $\mathcal{A}_{\gamma e}$  - Área superficial nas entradas e saídas da fase  $\gamma$ , [L<sup>2</sup>]
- $\mathcal{A}_{\sigma e}$  - Área superficial nas entradas e saídas da fase  $\sigma$ , [L<sup>2</sup>]
- $A_{\beta\sigma}$  - Área superficial  $\beta\sigma$  contida no volume de controle, ( $= A_{\sigma\beta}$ ), [L<sup>2</sup>]
- $A_{\gamma\kappa}$  - Área superficial  $\gamma\kappa$  contida no volume de controle, [L<sup>2</sup>]
- $A_i$  - Coeficientes da equação discretizada onde  $i = P, E, W, S, N$ , etc
- $b$  - Variável de fechamento associada com a microescala, [L]
- $b_{c\beta}$  - Variável de fechamento associada com a fase  $\beta$ , [L]
- $b_{c\sigma}$  - Variável de fechamento associada com a fase  $\sigma$ , [L]
- $C_A$  - Concentração pontual da espécie química  $A$  na microescala, [Moles/L<sup>3</sup>]
- $\langle C_A \rangle$  - Concentração média superficial da espécie química  $A$  na microescala, [M/L<sup>3</sup>]
- $\{C_A\}$  - Concentração média espacial da espécie química  $A$ , em condições de equilíbrio mássico local, [M/L<sup>3</sup>]
- $\tilde{C}_A$  - Desvio espacial da concentração da espécie química  $A$  na microescala, [M/L<sup>3</sup>]
- $C_{A\beta}$  - Concentração pontual da espécie química  $A$  na fase  $\beta$ , [M/L<sup>3</sup>]
- $C_{A\sigma}$  - Concentração pontual da espécie química  $A$  na fase  $\sigma$ , [M/L<sup>3</sup>]
- $C_{\beta\sigma}$  - Tensor geométrico
- $\langle C_{A\beta} \rangle$  - Concentração média superficial da espécie química  $A$  na fase  $\beta$ , [M/L<sup>3</sup>]
- $\langle C_{A\sigma} \rangle$  - Concentração média superficial da espécie química  $A$  na fase  $\sigma$ , [M/L<sup>3</sup>]
- $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$  - Concentração média intrínseca da espécie química  $A$  na fase  $\beta$ , [M/L<sup>3</sup>]

- $\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma$  - Concentração média intrínseca da espécie química  $A$  na fase  $\sigma$ ,  $[M/L^3]$
- $\tilde{C}_{A\beta}$  - Desvio espacial da concentração da espécie química  $A$  na fase  $\beta$ ,  $[M/L^3]$
- $\langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle$  - Média do desvio espacial da concentração da espécie química  $A$  na fase  $\beta$ ,  $[M/L^3]$
- $\tilde{C}_{A\sigma}$  - Desvio espacial da concentração da espécie química  $A$  na fase  $\sigma$ ,  $[M/L^3]$
- $\hat{C}_{A\beta}$  - Desvio espacial da concentração da espécie química  $A$  na fase  $\beta$ , com respeito a concentração média superficial da espécie química  $A$ , em condições de equilíbrio mássico local,  $[M/L^3]$
- $\hat{C}_{A\sigma}$  - Desvio espacial da concentração da espécie química  $A$  na fase  $\sigma$ , com respeito a concentração média superficial da espécie química  $A$ , em condições de equilíbrio mássico local,  $[M/L^3]$
- $\langle C_A \rangle^\gamma$  - Concentração média intrínseca da espécie química  $A$  na fase  $\gamma$ ,  $[M/L^3]$
- $\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}$  - Concentração média na área da espécie química  $A$ ,  $M/L^3$
- $C_1$  - Variável definida pela Equação (4.1-28)
- $C_2$  - Variável definida pela Equação (4.1-29)
- $C_3$  - Variável definida pela Equação (4.1-30)
- $d_p$  - Diâmetro do suporte  $[L]$
- $d_s$  - Diâmetro da partícula  $[L]$
- $D$  - Diâmetro do reator  $[L]$
- $\mathbf{D}$  - Tensor dispersão hidrodinâmica,  $[L^2/T]$
- $\mathbf{D}^*$  - Tensor dispersão total,  $[L^2/T]$
- $\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma}$  - Tensor difusividade efetiva na fase  $\beta\sigma$ ,  $[L^2/T]$
- $\mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}$  - Tensor difusividade efetiva na fase  $\gamma\kappa$ ,  $[L^2/T]$
- $\mathcal{D}_\beta$  - Difusividade molecular da espécie química  $A$  na fase  $\beta$ ,  $[L^2/T]$
- $\mathcal{D}_\gamma$  - Difusividade molecular da espécie química  $A$  na fase  $\gamma$ ,  $[L^2/T]$

- $\mathcal{D}_{\beta\sigma}$  -  $\left( = \varepsilon_{\sigma} \mathcal{D}_{\beta} \mathbf{I} + \varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\gamma} \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right)$ , Difusividade molecular mixta,  $[\text{L}^2/\text{T}]$
- $\mathcal{D}_{Aw}$  - Difusividade molecular da espécie química  $A$  em água,  $[\text{L}^2/\text{T}]$
- $D_1$  - Variável definida pela Equação (4.2-16)
- $D_2$  - Variável definida pela Equação (4.2-17)
- $D_3$  - Variável definida pela Equação (4.2-18)
- $D_4$  - Variável definida pela Equação (4.2-19)
- $h$  - Coeficiente convectivo de transferência de massa,  $[\text{L}/\text{T}]$
- $H$  - Altura do reator,  $[\text{L}]$
- $\mathbf{I}$  - Tensor identidade
- $I$  - Concentração de inibidor
- $I^*$  - Concentração de inibidor quando cessa atividade
- $J$  - Jacobiano da transformação
- $k$  - Constante da taxa de reação bioquímica / unidade de área,  $[\text{L}^{-2}\text{t}^{-1}]$
- $k_{\beta}$  - Constante da taxa de reação bioquímica na fase  $\beta$ ,  $[\text{t}^{-1}]$
- $k_d$  - coeficiente específico de decaimento,  $[\text{t}^{-1}]$
- $K_I$  - Constante de inibição pelo inibidor,  $[\text{M}/\text{L}^3]$
- $K_i$  - Constante de inibição pelo substrato,  $[\text{M}/\text{L}^3]$
- $k_m$  - Coeficiente específico de manutenção,  $[\text{t}^{-1}]$
- $K_P$  - Constante de inibição pelo produto,  $[\text{M}/\text{L}^3]$
- $k_r$  - Coeficiente específico de excreção de produto para o meio,  $[\text{t}^{-1}]$
- $K_S$  - Constante de meia saturação do substrato,  $[\text{M}/\text{L}^3]$
- $\ell_i$  -  $(i = 1, 2, 3)$ , Vetor posição relacionado com a periodicidade do modelo estudado,  $[\text{L}]$
- $\ell_{\beta}$  - Comprimento característico associado com a fase  $\beta$ ,  $[\text{L}]$
- $\ell_{\gamma}$  - Comprimento característico associado com a fase  $\gamma$ ,  $[\text{L}]$
- $\ell_{\kappa}$  - Comprimento característico associado com a fase  $\kappa$ ,  $[\text{L}]$
- $\ell_{\sigma}$  - Comprimento característico associado com a fase  $\sigma$ ,  $[\text{L}]$
- $\ell_{\beta\sigma}$  - Comprimento característico associado com a interface  $\beta\sigma$ ,  $[\text{L}]$



- $L$  - Comprimento característico definido por  $L^2 = L_c L_{c1}$ , [L]
- $\mathcal{L}$  - Comprimento característico definido por  $\mathcal{L}^2 = \mathcal{L}_c \mathcal{L}_{c1}$ , [L]
- $L_c$  - Comprimento característico associado com o termo  $\nabla \langle C_A \rangle^y$ , [L]
- $L_{c1}$  - Comprimento característico associado com o termo  $\nabla \nabla \langle C_A \rangle^y$ , [L]
- $\mathcal{L}_c$  - Comprimento característico associado com o termo  $\nabla \{C_A\}$ , [L]
- $\mathcal{L}_{c1}$  - Comprimento característico associado com o termo  $\nabla \nabla \{C_A\}$ , [L]
- $\mathcal{L}_\Delta$  - Comprimento característico associado com  $\nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)$ , [L]
- $\mathcal{L}_{\Delta 1}$  - Comprimento característico associado com  $\nabla \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)$ , [L]
- $L_\varepsilon$  - Comprimento característico associado com o termo  $\nabla \varepsilon$ , [L]
- $M_P$  - Variável definida pela Equação (4.2-11)
- $\bullet$   
 $\mathbf{M}_i$  - Variáveis definidas pelas Equações (4.2-12) à (4.2-15), onde  $i=e, w, n, s$
- $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$  -  $(= -\mathbf{n}_{\sigma\beta})$ , Vetor unitário normal a área  $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$
- $\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$  - Vetor unitário normal a área  $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$
- $P$  - Concentração de produto, [M/L<sup>3</sup>]
- $Pe$  - Número de Peclet,  $Pe = \langle v_\beta \rangle^\beta \ell_\beta / \mathcal{D}_\beta$ , adimensional
- $Pe_m$  - Número de Peclet da malha,  $Pe_m = U \Delta \xi / D_{za}^*$ , adimensional
- $Pe_p$  - Número de Peclet da partícula, adimensional
- $\mathbf{r}$  - Vetor posição, [L]
- $r_o$  - Raio do volume de controle da microescala, [L]
- $R_{\max}$  - Velocidade máxima de reação de biodegradação do substrato
- $R_{mA}$  - Velocidade máxima de biodegradação por unidade de área, [M/L<sup>2</sup>t]
- $R_{mA\beta}$  - Velocidade máxima de biodegradação da espécie química  $A$  na fase  $\beta$  por unidade de volume, [M/L<sup>3</sup>t]
- $\mathcal{R}_\beta$  - Raio do volume de controle da macroescala, [L]

$S^\phi$	Termo fonte
$S$	- Concentração de substrato
$s$	- Variável de fechamento, associada com a microescala, [T]
$t$	- Tempo, [T]
$t^*$	- Tempo característico do processo, [T]
$U$	- Componente contravariante da velocidade, sem normalização métrica, [L/t]
$u$	- Vetor associado com reação de biodegradação no biofilme, adimensional
$v_i$	- Velocidade característica , [L/T]
$v_t$	- Velocidade terminal , [L/T]
$v_\beta$	- Velocidade fluido , [L/T]
$\langle v_\beta \rangle^\beta$	- Velocidade média intrínseca do fluido, [L/T]
$\tilde{v}_\beta$	- Desvio espacial da velocidade, [L/T]
$\langle \tilde{v}_\beta \rangle$	- Média do desvio espacial da velocidade, [L/T]
$\mathcal{V}_\sigma$	- Volume de controle da microescala, ( = $V_\gamma + V_\kappa$ ), [L <sup>3</sup> ]
$\mathcal{V}_\omega$	- Volume de controle da escala macroescala, ( = $V_\beta + V_\sigma$ ), [L <sup>3</sup> ]
$V_\beta$	- Volume da fase $\beta$ , [L <sup>3</sup> ]
$V_\sigma$	- Volume da fase $\sigma$ , [L <sup>3</sup> ]
$V_\gamma$	- Volume da fase $\gamma$ , [L <sup>3</sup> ]
$V_\kappa$	- Volume da fase $\kappa$ , [L <sup>3</sup> ]
$V$	- Componente contravariante da velocidade, sem normalização métrica, [L/t]
$x$	- Vetor posição que localiza o centroide do volume de controle na escala macroescala e na microescala, [L]
$X$	Concentração de microrganismo
$Y_{xs}$	- coeficiente de conversão de substrato em célula.
$y_\beta$	- Vetor posição relativo ao centroide que localiza os pontos na fase $\beta$ da macroescala, [L]
$y_\gamma$	- Vetor posição relativo ao centroide que localiza os pontos na fase $\gamma$ da microescala, [L]

## LETRAS GREGAS

$\alpha^*$	- Componente do tensor métrico da transformação, Equação (4.1-31)
$\beta^*$	- Componente do tensor métrico da transformação, Equação (4.1-32)
$\gamma^*$	- Componente do tensor métrico da transformação, Equação (4.1-33)
$\overline{\alpha}$	- Parâmetro definido pela Equação (4.2-32)
$\overline{\beta}$	- Parâmetro definido pela Equação (4.2-33)
$\varepsilon_\beta$	- Porosidade das fase $\beta$ , ( $= V_\beta/\mathcal{V}_\omega$ )
$\varepsilon_\sigma$	- Porosidade das fase $\sigma$ , ( $= V_\sigma/\mathcal{V}_\omega$ )
$\varepsilon_\gamma$	- Porosidade das fase $\gamma$ , ( $= V_\gamma/\mathcal{V}_\sigma$ )
$\varepsilon_\kappa$	- Porosidade das fase $\kappa$ , ( $= V_\kappa/\mathcal{V}_\sigma$ )
$\mu^*$	- Velocidade específica de crescimento, $[t^{-1}]$
$\mu_m^*$	- Velocidade específica de crescimento máxima, $[t^{-1}]$
$\eta$	- Coordenada do sistema generalizado, no plano transformado, $[L]$
$\xi$	- Coordenada do sistema generalizado, no plano transformado, $[L]$
$\rho_\sigma$	- Massa específica do biofilme, $[M/t^3]$
$\rho_b$	- Massa específica do biofilme seco, $[M/t^3]$
$\rho_p$	- Massa específica da partícula, $[M/t^3]$
$\rho_s$	- Massa específica do suporte, $[M/t^3]$
$\phi$	- Campo escalar geral
$\varpi$	- Variável de fechamento associada com a fase $\sigma$ , $[M/L^3]$
$\varphi$	- Variável de fechamento associada com a fase $\beta$ , $[M/L^3]$
$\theta$	- Fração volumétrica associada com a estimativa da ordem de grandeza dos termos $\tilde{C}_{A\beta}$ e $\tilde{C}_{A\sigma}$
$\psi$	- Variável de fechamento associada com a fase $\gamma$ , $[M/L^3]$

## ÍNDICES INFERIORES

$e, n, s, w, se, sw$  - Valores relativos às faces leste, norte, sul, oeste, sudeste, sudoeste, nordeste e noroeste, respectivamente, do volume de controle centrado em  $P$

$ne, nw$

$E, N, S, W, SE, SW,$  - Valores relativos aos volumes de controle vizinhos ao volume de controle centrado em  $P$

$NE, NW$

$\gamma$  - Valores relativos à fase fluida na microescala

$\kappa$  - Valores relativos à fase sólida na microescala

$\sigma$  - Valores relativos à fase sólida na macroescala

$\beta$  - Valores relativos à fase fluida na macroescala

## RESUMO

Inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas utilizando processos com biofilme na área de tratamento de efluentes domésticos e industriais. Isso se deve às suas vantagens com relação aos processos tradicionais tais como: alta concentração de biomassa, que possibilita operar com maior carga; a redução de dimensões das instalações de tratamento; e a eliminação das etapas de separação e reciclo de sólidos. O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um modelo matemático completo capaz de descrever o transporte de massa com reação bioquímica em um reator com biomassa aderida, caracterizado por duas escalas de heterogeneidade: a macroescala (reator), constituído de biopartículas (biofilme) e fluido de tratamento, e a microescala (biofilme), na qual considera-se os microrganismos e matriz extracelular. Aplicando-se o Método da Média no Volume para as diferentes escalas, sucessivamente, foi possível obter o modelo de uma única equação, que descreve a concentração do poluente ao longo do reator e que contém em seus coeficientes informações das escalas anteriores, desde que a condição de equilíbrio mássico local seja válida. O modelo foi desenvolvido para cinética de primeira ordem e Monod modificada em reações consecutivas ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ). A desnitrificação ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$ ) em um biorreator de leito fluidizado foi resolvida, obtendo-se os perfis longitudinais de concentração de nitrato e nitrito ao longo do biorreator. Os resultados foram comparados com dados experimentais apresentados na literatura. Três foram os processos de desnitrificação estudados em um reator de leito fluidizado: o primeiro utilizou areia como suporte e melaço como fonte de carbono, para diferentes condições operacionais; o segundo utilizou areia como suporte e etanol como fonte de carbono, com diferentes taxas de recirculação; o terceiro utilizou o carvão como suporte e o melaço como fonte de carbono, para diferentes condições operacionais. As condições restritivas associadas ao modelo, para o nitrato e para o nitrito, foram avaliadas. Em todos os casos estudados, os perfis de concentração obtidos apresentaram boa concordância com os dados experimentais. O modelo matemático desenvolvido permite prever o desempenho de um reator de leito fluidizado com biofilme, para diferentes condições de operação, auxiliando no projeto do biorreator utilizado na biodegradação de efluentes líquidos.

## ABSTRACT

Several researches have been developed using processes with biofilm to domestic and industrial effluent treatment, due to its advantages relating to the traditional processes: high biomass concentration, which makes possible to operate with higher loading; the reduced dimensions of the treatment plants; and elimination of solid separation and recycling steps. The present work aims the development of a complete mathematical model able to describe the mass transport with biochemical reaction in a reactor with adhered biomass, characterized by two heterogeneity scales: the macroscale (reactor), constituted by bioparticles (biofilm) and treatment fluid, and the microscale (biofilm), constituted by microorganisms and extracellular matrix. Applying the Method of Volume Averaging to the different scales successively, it was possible to obtain the model of one equation, that describes the pollutant concentration throughout the reactor and that contains information of the previous scales in its coefficients, since the local mass equilibrium condition is valid. The model was developed to first order kinetics and modified Monod in consecutives reactions ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ). The denitrification ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$ ) in a fluidized bed bioreactor was solved, obtaining the nitrate and nitrite longitudinal concentration profiles throughout the bioreactor. The results were compared with experimental data presented in the literature. Three denitrification processes in a fluidized bed reactor were studied: the first one utilized sand as support and molasses as carbon source, for different operational conditions; the second one utilized sand as support and ethanol as carbon source, with different recirculation rates; the third one utilized coal as support and molasses as carbon source, for different operational conditions. The restrictive conditions associated to the model, for nitrate and nitrite, had been evaluated. In all the studied cases, the concentration profiles obtained present good concordance with the experimental data. The developed mathematical model allows predicting the performance of a fluidized bed reactor with biofilm, for different operational conditions, helping in the bioreactor project utilized in liquid effluents biodegradation.

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

A formação de biofilme é um fenômeno natural, que consiste na adesão de microrganismos a uma superfície sólida toda vez que esta superfície estiver em contato com água. Por essa razão, cientistas de diversos campos de conhecimento (engenharia química, medicina, odontologia, etc.) vêm estudando sua formação, aplicação e destruição (Stewart *et al.*, 1996).

Na área de tratamento de efluentes domésticos e industriais, vários fatores têm levado a que os pesquisadores busquem novas tecnologias. Entre estes fatores, pode-se apontar: a busca por processos mais eficientes, atendimento das exigências por parte dos órgãos ambientais; a necessidade de processos menos onerosos; menor espaço físico a ser ocupado; e menor custo de instalação e manutenção.

A aplicação de processos com biomassa aderida (biofilme), na área de tratamento de efluentes, está se tornando cada vez mais popular devido às suas vantagens com relação aos processos tradicionais: alta concentração de biomassa, que possibilita operar com maior carga; a redução de dimensões das instalações de tratamento; e a eliminação das etapas de separação e reciclo de sólidos (Lazarova e Manem, 1994).

Biofilme é definido como um conjunto de microrganismos e de produto extracelular associados a uma superfície sólida.

A composição do biofilme envolve células bacterianas, polímeros extracelulares, materiais orgânicos e inorgânicos aderidos e determina suas propriedades mais importantes, sendo, basicamente, função da composição do substrato.

Pesquisadores têm demonstrado que as culturas aderidas são menos afetadas que as culturas em suspensão diante de variações ambientais, tais como: temperatura, pH,

concentração de nutrientes e substâncias tóxicas. Isto pode levar a biomassa aderida a apresentar maior atividade, ou seja, maior taxa de crescimento e de utilização do substrato.

Os reatores com biomassa aderida caracterizam-se por apresentar distintas fases: uma líquida, contínua, e outra sólida, formada por microrganismos aderidos ao suporte. Diversos são os tipos de reatores que utilizam biomassa aderida: filtro biológico de percolação (“trickling filters”) ; biofiltros ou filtros submersos; discos biológicos (“rotating biological contactor”); reatores de leito expandido, fluidizado e “airlift”.

Os reatores de leito fluidizado para tratamento de efluentes surgiram na década de setenta. A partir daí, eles vêm sendo empregados em processos anaeróbios, aeróbios, de nitrificação e de desnitrificação. As vantagens que eles apresentam são a grande área de transferência de massa entre as fases e a não colmatção do leito.

Um processo que tem sido largamente estudado utilizando biorreatores de leito fluidizado é o processo de desnitrificação.

A desnitrificação é o processo biológico no qual microrganismos (bactérias facultativas), em condições anaeróbias, utilizam matéria orgânica como doadoras de elétrons e como fonte de carbono para o crescimento celular e os íons nitrato e nitrito como aceptores de elétrons, reduzindo-os a nitrogênio molecular.

O nitrato e o nitrito aparecem na natureza como contaminantes provenientes da decomposição de matéria orgânica nitrogenada ou amônia.

Os íons nitrato e nitrito põem em risco a saúde pública quando presentes em águas destinadas ao consumo da população. Por isto, a eliminação desses íons não se restringe apenas a processos de tratamento de águas residuárias industriais e domésticas, mas também, em processos de tratamento de águas para consumo humano, pois esses têm aparecido em concentrações elevadas em águas superficiais e subterrâneas (percolação desses contaminantes através do solo).

*in nitrificação.*

Outro aspecto que tem determinado o número expressivo de pesquisas nessa área é a necessidade de desenvolvimento de modelos para descrever a transferência de massa com reação bioquímica, o crescimento do biofilme e para prever o desempenho dos diferentes tipos de reatores com biofilmes.

Na maioria dos modelos, a principal hipótese assumida é de que o biofilme pode ser tratado como contínuo, o que leva, segundo Wood e Whitaker (1998 e 1999), à perda de importantes informações sobre o fenômeno que ocorre na microescala e sua influência na



descrição do comportamento do biofilme na macroescala. Portanto, assumindo o biofilme como um sistema multifásico, é possível demonstrar o papel importante que a estrutura do biofilme tem na determinação dos coeficientes efetivos que descrevem o processo de difusão e reação em uma escala macroscópica.

Para modelar o comportamento de um reator biológico, ou seja, prever a concentração no seu interior, é fundamental que se conheça a estequiometria das reações biológicas e os modelos cinéticos que descrevem a taxa de crescimento de microrganismos, de consumo de substrato e de formação de produto.

A presente Tese de Doutorado tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo completo que descreva o transporte de massa com reação bioquímica em um reator com biomassa aderida, sendo este caracterizado por duas escalas de heterogeneidade: a macroescala (reator) constituída de biopartículas (biofilme) e fluido de tratamento e a microescala (biofilme) constituída de microrganismos e matriz extracelular. Dessa forma, ao considerar os microrganismos e a matriz extracelular como fases contínuas, é possível obter a equação governante para o biofilme, escrita em termos da concentração média intrínseca, utilizando o Método da Média no Volume. Aplicando-se esse método para as diferentes escalas, sucessivamente, é possível obter uma única equação diferencial, que descreve a concentração ao longo do reator e que contém em seus coeficientes informações das escalas anteriores, desde que a condição de equilíbrio mássico local seja válida.

O modelo é desenvolvido para cinética de primeira ordem e Monod modificada em reações consecutivas ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ).

Durante o desenvolvimento do modelo, algumas restrições são assumidas, tanto para a obtenção do modelo para o biofilme como para que a condição de equilíbrio mássico local seja válida. Avaliar se estas restrições são satisfeitas é parte integrante deste trabalho.

No âmbito desta Tese, utiliza-se como objeto de estudo o processo de desnitrificação em biorreatores de leito fluidizado.

Devido à complexidade do processo de desnitrificação, algumas hipóteses são assumidas; são elas:

- A reação é consecutiva dada por:  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$  e os substratos limitantes são apenas o nitrato e o nitrito.
- O modelo cinético adotado é Monod modificado pois é considerado que não ocorre variação na concentração de biomassa no interior do biorreator durante o processo.

A obtenção da solução desse problema, envolvendo escoamento de fluido, com transferência de massa e reação bioquímica, requer a solução de um conjunto de equações diferenciais parciais, acopladas, que expressam a conservação da massa e das espécies químicas.

Tendo em vista a complexidade das equações governantes, torna-se necessária, na maioria das vezes, a utilização de métodos numéricos.

O método numérico utilizado é o Método de Volumes Finitos (Maliska, 1981; e Patankar, 1980), pois este, ao obter as equações discretizadas, realiza um balanço de conservação da propriedade no volume elementar. Esse procedimento garante a conservação das grandezas envolvidas, tanto no nível elementar como no global, tornando-o atrativo para ser aplicado quando o modelo envolve escoamento de fluido com transferência de massa.

No intuito de desenvolver um algoritmo com maior flexibilidade, é escolhido o sistema de coordenadas generalizadas as quais se adaptam às fronteiras do domínio. E, com objetivo de torná-lo de fácil implementação, é utilizada malha estruturada fixa; para a disposição das variáveis na malha computacional, utiliza-se o arranjo de variáveis colocalizadas.

Além do objetivo principal do trabalho que, como já explicado, constitui-se em desenvolver o modelo de uma única equação que descreve o processo de transferência de massa na biodegradação de efluentes líquidos em reatores com biofilme, também é desenvolvido e implementado um algoritmo numérico capaz de prever o perfil de concentração das espécies químicas ao longo do reator.

A Tese é composta de seis capítulos. Os demais capítulos estão estruturados da seguinte forma:

**CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** – Neste capítulo são apresentadas as características do biofilme, os processos biológicos de tratamento de efluente, a modelagem de reatores com filme fixo, os modelos cinéticos de biodegradação e considerações sobre o processo de desnitrificação.

**CAPÍTULO III – FORMULAÇÃO PROPOSTA** – A modelagem do processo de transferência de massa com reação bioquímica na microescala (biofilme) e o modelo de uma única equação para descrever o processo de transferência de massa com reação bioquímica em um reator com biofilme são apresentados neste capítulo.

**CAPÍTULO IV – PROCEDIMENTO NUMÉRICO** – São apresentadas as equações governantes, a transformação das equações governantes do problema para o sistema de coordenadas generalizadas e a metodologia empregada para obter as equações discretizadas pelo Método de Volumes Finitos.

**CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO** – Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos do estudo de três diferentes processos de desnitrificação em biorreator de leito fluidizado com biofilme: - 1. desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de areia e fonte de carbono melaço; - 2. desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de areia e fonte de carbono etanol; -3. desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de carvão e fonte de carbono melaço. Os resultados numéricos são comparados com os resultados experimentais encontrados na literatura. Também é realizado um estudo de sensibilidade paramétrica, no processo de desnitrificação em leito fluidizado com suporte de areia e fonte de carbono melaço, para avaliar a influência de alguns parâmetros importantes do processo tais como: concentração de nitrato na alimentação, vazão de alimentação, diâmetro do biorreator e comprimento do biorreator.

**CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES** - As principais conclusões obtidas e as sugestões para futuros trabalhos nesta área são apresentadas neste capítulo.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para que se possa desenvolver o estudo da transferência de massa em um reator biológico com biofilme, utilizado em tratamento de efluentes líquidos, é necessário conhecer alguns aspectos da formação do biofilme, os processos biológicos de tratamento de efluentes, a modelagem já conhecida na literatura, as cinéticas dos processos biológicos e considerações sobre o processo de desnitrificação. Estes itens são analisados no presente capítulo.

#### 2.1 BIOFILMES

A formação de biofilme é um fenômeno natural, através do qual microrganismos aderem a superfícies sólidas toda vez que estas estiverem em contato com água. Algumas vezes esta formação pode causar problemas como, por exemplo (Stewart,1996 e Moser, 1988):

- Perda de calor devido à redução da taxa de transferência de calor e aumento na resistência de fluxo em tubos e equipamentos;
- Deterioração de materiais devido à corrosão;
- Redução da qualidade de água para beber causada pela formação de biofilmes no sistema de distribuição;
- Contaminação em torres de refrigeração por organismos patogênicos;
- Determinação de doenças nos pulmões, intestinos e aparelho urinário; periodontopatias e cáries dentárias;
- Redução da qualidade de produtos industriais como, por exemplo, polpas e papéis;
- Redução na eficiência de sistemas de troca iônica e membranas de osmose inversa;

Por outro lado, o fato de os microrganismos formarem biofilmes vem sendo amplamente utilizado em processos biotecnológicos, como:

- Tratamento de águas residuárias;
- Tecnologia de enzimas, fermentações, produção de solventes e antibióticos;
- Cultivos de células animais;
- Recuperação de materiais como, por exemplo, ouro;

O biofilme pode ser definido como um conjunto de microrganismos e de produtos extracelulares que se aderem sobre um suporte sólido, formando uma camada volumosa e espessa, com uma estrutura externa não totalmente regular e uniforme. É composto por  $91 \pm 5\%$  de água;  $2,5 \pm 0,5\%$  de matéria volátil e de  $6,7 \pm 4,8\%$  de matérias não voláteis (Costa, 1989). Sua composição química, tanto inorgânica, quanto orgânica, é função da composição do substrato.

O grande interesse em entender a formação de biofilmes, tanto no que diz respeito a sua utilização, como a sua destruição, se deve ao fato de que, em geral, a biomassa, quando aderida, apresenta maior atividade, ou seja, apresenta maior taxa de crescimento e de utilização do substrato, em relação à biomassa livre (Costa, 1989). Este fenômeno é, em algumas vezes, atribuído a modificações fisiológicas sofridas pelas células aderidas; em outras, ao favorecimento de trocas no ambiente celular, em razão do aumento da concentração local de nutrientes e enzimas; ou, ao efeito seletivo da matriz polimérica extracelular do biofilme em relação a substâncias inibidoras ou tóxicas (Barthel, 1998). Pesquisas já demonstraram que as culturas aderidas são menos afetadas que as culturas suspensas, pelas variações ambientais: temperatura, pH, concentração de nutrientes, produtos metabólitos e substâncias tóxicas.

Outro aspecto importante é que o biofilme é um ecossistema, no qual coabitam muitas espécies de microrganismos as quais são sujeitas a interações, tais como simbiose ou competição por espaço e nutrientes. Isto é devido às constantes variações ambientais dentro do biofilme, como concentração de substâncias, de aceptores de elétrons e de produtos intermediários (Bishop *et al.*, 1995; Bishop, 1997 e Wanner e Gujer, 1986).

O desenvolvimento do biofilme pode ser descrito em seis fases, segundo Belkhadir (1986) e Nguyen (1989), citados por Barthel (1998):

#### 1. Fase de latência ou ativação

Corresponde, na fase reversível, aos fenômenos de adsorção de materiais solúveis (nutrientes orgânicos e inorgânicos) e particulados (microrganismos) na superfície do suporte, o que se dá por meio de diferentes forças: eletrostáticas, forças atrativas de Van der Waals e forças fracas de interações químicas e hidrofóbicas; e, na etapa irreversível, a fixação, na qual os polímeros extracelulares exercem um papel fundamental, pois acredita-se que estes polímeros agem como agentes ligantes entre os microrganismos e o suporte.

## 2. Fase exponencial ou dinâmica

É a fase em que ocorre a colonização da superfície do suporte e a taxa de crescimento é máxima. Nesta fase há um aumento considerável na taxa de produção de polissacarídeos e proteína e grande consumo de substrato.

## 3. Fase de acúmulo linear

Corresponde a uma taxa constante de acúmulo de biomassa sobre o suporte.

## 4. Fase de estabilização

Nesta fase, os fenômenos físicos, tais como força de cisalhamento e atrito, advindos da fluidodinâmica do sistema, começam a ser sentidos, provocando o desprendimento de células e impedindo o acúmulo adicional.

## 5. Fase estacionária

Nesta fase observa-se um equilíbrio entre o desprendimento e o crescimento das células no biofilme, caracterizando um regime permanente em relação à fase sólida.

## 6. Fase de queda ou desprendimento

O desprendimento do biofilme é um fenômeno aleatório que depende do comportamento dos microrganismos que estão diretamente aderidos ao suporte.

Os perfis destas fases estão ilustrados por fotos no trabalho apresentado por Costa (1985).

A fixação de microrganismos sobre uma superfície é resultante de fenômenos físicos, químicos e biológicos, sendo que os principais fatores que afetam sua formação e manutenção são: (Bergamasco, 1996; Van Loosdrecht *et al.*, 1995; Snape *et al.*, 1995)

## 1. Características do suporte

As propriedades da superfície do sólido são importantes na formação inicial do biofilme.

Entre elas pode-se destacar: carga da superfície, rugosidade e hidrofobicidade (Bergamasco, 1996). Alguns autores consideram a rugosidade como a mais importante (Van Loosdrecht *et al.*, 1995), porque ela aumenta a superfície de fixação e protege do desprendimento provocado por cisalhamento, de modo a manter os microrganismos na

superfície o tempo necessário para ocorrer a adesão irreversível, e possibilita, assim, a formação do biofilme.)

## 2. Espécie de microrganismos

A formação de biofilme é função dos tipos de microrganismos presentes, devido à propriedade de superfície celular e da capacidade de produzir polissacarídeos extracelulares, que são os responsáveis por mantê-los agregados.

## → 3. Características da fase líquida

As características da fase líquida, que afetam a formação do biofilme, tanto podem estar relacionadas com a sua composição/concentração (compostos orgânicos e inorgânicos) como com suas condições ambientais, pH e temperatura, pois ambos interferem tanto no crescimento microbiano, como na produção de polissacarídeos extracelular.

## 4. Condições fluidodinâmicas

A formação e manutenção do biofilme é influenciada pelo balanço entre adesão, crescimento e desprendimento das células. O processo de desprendimento está intimamente ligado às forças de cisalhamento e ao atrito (resultado das colisões entre partículas) que são função da fluidodinâmica do processo.

Estes mesmos fatores também afetam a estrutura do biofilme: densidade, porosidade e forma da superfície (Van Loosdrecht *et al*, 1995).

## 2.2 PROCESSOS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os processos de tratamento biológico de efluentes são aqueles que dependem da ação de microrganismos para degradá-los. Isto se dá através de processos de respiração ou fermentação nos quais substâncias complexas se transformam em compostos simples, tais como: sais minerais, gás carbônico, metano e outros. Estes processos são classificados em aeróbios e anaeróbios.

Os processos anaeróbios são aqueles que ocorrem na ausência de oxigênio molecular, nos quais populações microbianas interagem para promover a biodegradação estável e auto-regulada da matéria orgânica, da qual resultam, principalmente, os gases metano e dióxido de carbono. Vários são os microrganismos envolvidos e várias são as etapas verificadas durante o processo de decomposição da matéria orgânica. São tipos de biorreatores anaeróbios: de contato, filtro anaeróbio, leito fluidizado e expandido e fluxo ascendente com manta de lodo

(UASB), descritos por Soares (1990) e Vinãs (1994); e fluxo descendente (“downflow stationary fixed film”), estudado por Kennedy e Van Den Berg (1985).

Nos processos aeróbios de tratamento de despejos, a decomposição da matéria orgânica a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  é conseguida na presença de oxigênio dissolvido no meio. O oxigênio necessário pode ser fornecido via a dissolução de ar atmosférico ou oxigênio puro. Entre os reatores aeróbios encontram-se: lodo ativado, filtros biológicos aeróbios, leito fluidizado e expandido, discos biológicos rotativos, “airlift”, descritos por Lazarova e Manem (1994).

Os processos, anaeróbios ou aeróbios, podem ser divididos em dois grandes grupos, levando-se em conta a forma apresentada pelos microrganismos: sistema de biomassa suspensa e sistema de biomassa aderida em suporte.

Os reatores com biomassa em suspensão são aqueles em que os microrganismos se encontram dispersos no meio. Portanto, é necessário no final do processo que sejam separados os microrganismos (lodo) da fase líquida, podendo, ou não, parte deste lodo voltar ao reator. Tem como desvantagem a necessidade de grandes espaços para instalação. Exemplos típicos deste processo são biorreatores de lodos ativados e anaeróbios de contato.

Os reatores com biomassa aderida diferem dos reatores com biomassa em suspensão por apresentarem distintas fases: uma líquida contínua e outra sólida formada por microrganismos aderidos a suportes. Os substratos têm que atravessar a interface líquido-biofilme e, por difusão, serem transportados ao longo do filme, podendo resultar, assim, condições não homogêneas no reator. Desta forma, os microrganismos no biofilme podem estar sujeitos a diferentes micro-ambientes (van Loosdrecht e Heijnen 1994).

O meio suporte, no qual os microrganismos ficam aderidos, pode ser fixo ou móvel. Nos processos com suporte fixo, os microrganismos ficam imobilizados em suportes imóveis, que formam um leito permeável através do qual o efluente percola (filtro biológico de percolação – “trickling filters”) ou circula (biofiltros ou filtros submersos). Os processos com leito móvel são aqueles em que os microrganismos são imobilizados em suportes que podem ser movimentados mecanicamente (discos biológicos – “rotating biological contactor”) ou por ação hidráulica (reatores de leito expandido, fluidizado e “airlift”).

Mesmo que os processos biológicos sejam os mais utilizados no tratamento de efluentes orgânicos, muito se tem pesquisado no sentido de minimizar problemas encontrados na aplicação destes processos. Entre estes problemas encontram-se: instabilidade do sistema causada principalmente pela variação de concentração e composição do efluente dos diversos



processos industriais; excessiva produção de biomassa (lodo), porque a degradação do substrato visa a formação de novas células, tendo-se assim um novo problema a ser resolvido; grandes volumes de reatores biológicos, devido à baixa atividade dos microrganismos e grandes vazões de efluentes, necessitando, assim, elevado tempo de retenção. Além disto, o crescimento dos padrões exigidos para a remoção de nitrogênio, fósforo, micropoluentes e odores, também tem estimulado o desenvolvimento de novos processos biotecnológicos, tanto no que diz respeito à biomassa em suspensão, como aderida (Lazarova e Manem, 1994).

→ Neste sentido, muito se tem pesquisado com relação a processos que utilizam biomassa aderida, porque eles apresentam algumas vantagens sobre os processos convencionais (van Loosdrecht e Heijnen, 1993; Lazarova e Manem, 1994; Wolff, 1997; Barthel, 1998):

- Desempenho elevado na eliminação da matéria em suspensão e na eliminação da poluição dissolvida;
- Consegue-se altas concentrações de biomassa, o que pode eliminar a necessidade de recirculação de lodo e assegura uma maior idade do lodo;
- Aplicação de maior carga orgânica no reator biológico;
- Ausência de risco de lixívia da biomassa, isto porque, estando a biomassa aderida ao suporte, o reator pode operar com vazões de fluxos independentes da taxa específica máxima de crescimento.
- Tempo de retenção hidráulica reduzido;
- Menor produção de lodo gerado, resultando, assim, menor dependência da fase de sedimentação;
- Rápida entrada em regime;
- Resistência ao choque de cargas hidráulicas e tóxicas;
- Instalações mais compactas;
- Redução de custo de instalação e operação sem comprometer o desempenho do processo de tratamento.

## 2.2.1 REATORES DE FILME ADERIDO

### FILTROS BIOLÓGICOS

É um reator de leito empacotado, com corrente do líquido em fluxo ascendente ou descendente e, em processos aeróbios, com fluxo de ar que pode ser contracorrente ou concorrente. A água residuária corre em um lençol fino sobre o material suporte no qual cresce o biofilme. O enchimento é composto tradicionalmente de pedras, mas, recentemente, meios plásticos têm sido empregados com sucesso (Snape *et al.*, 1995).

A ecologia dos filtros é complexa e pode envolver bactérias, protozoários e fungos. Estes microrganismos utilizam o material orgânico solúvel no despejo, mas pequena degradação do material orgânico suspenso é alcançada.

Os filtros têm sido extensamente usados para tratamento de esgoto doméstico em instalações de pequeno e médio porte, devido ao seu baixo custo operacional. A desvantagem é que eles têm eficiência de remoção não muito elevada, sofrem colmatação do leito – o que requer freqüentes operações de retrolavagem – e apresentam odores desagradáveis.

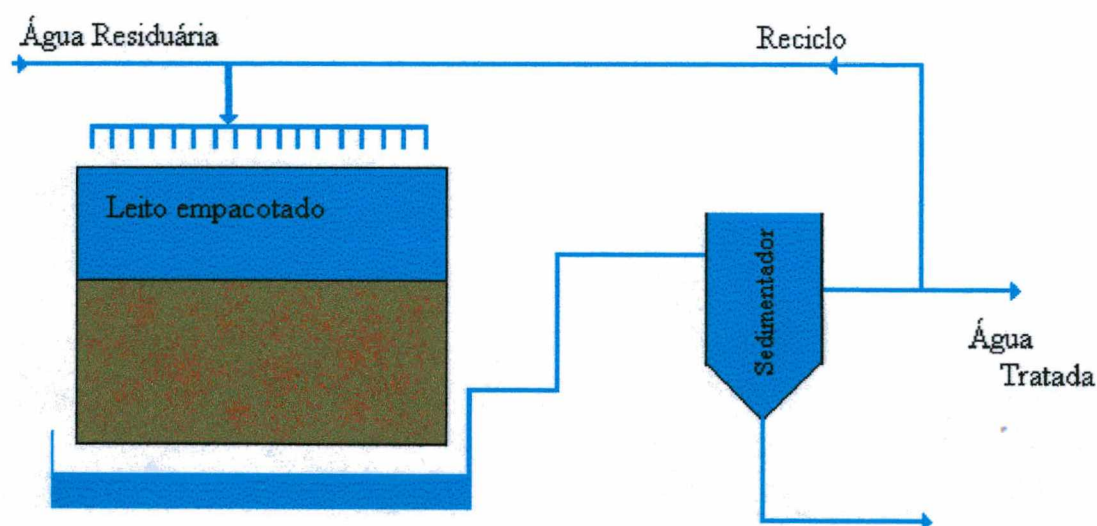


Figura 2.1 Diagrama esquemático do filtro biológico

## REATORES BIOLÓGICOS DE CONTATO ROTATIVOS

Os reatores biológicos de contato rotativos consistem em uma série de discos montados em um eixo horizontal conforme apresentado na Figura 2.2. Este eixo move-se com um certo ângulo em relação ao fluxo de despejo. O eixo é posicionado sobre o nível do líquido de forma que o disco só é submerso parcialmente (Figura 2.2). Um biofilme cresce nos discos e está alternativamente exposto à atmosfera e à fase líquida. Na primeira, o oxigênio é absorvido; na segunda, a matéria orgânica solúvel é utilizada. Os discos são organizados em grupos e vários reatores podem ser usados em série (Snape *et al.*, 1995). Uma importante vantagem destes reatores sobre os lodos ativados é a baixa energia requerida. Outras características favoráveis são: instalações compactas e simplicidade de operação e construção. De outro lado, como característica desfavorável, apresentam constantes problemas mecânicos e falta de flexibilidade (Bergamasco, 1996).

Este tipo de reator tem sido utilizado: para tratamento de efluentes líquidos com orgânicos voláteis (Parker *et al.*, 1996); na produção de ácido cítrico (Sakurai *et al.*, 1997); para o tratamento de efluentes têxteis (Wolff, 1997), entre outros.

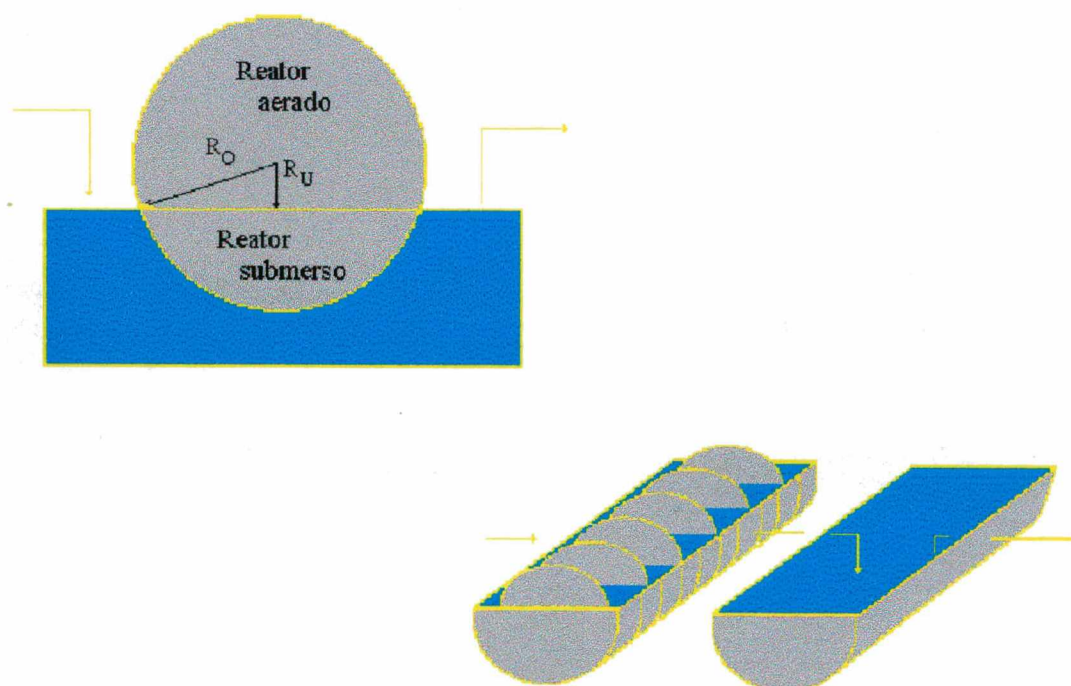


Figura 2.2 Diagrama esquemático de um reatores biológicos de discos rotativos



## LEITO FLUIDIZADO

A fluidização é uma tecnologia aceitável para o contato de uma fase contínua, líquida, com uma descontínua, de partículas sólidas. Através dela, partículas sólidas são mantidas suspensas na fase líquida. Quando o leito opera com sólidos mais densos que a água, as partículas ficam suspensas na coluna devido ao fluxo ascendente do líquido, o qual tem uma velocidade igual à velocidade de sustentação da partícula. No entanto, quando opera com partículas menos densas que a água, denomina-se leito fluidizado inverso, porque as partículas são empurradas para baixo com a força do líquido (Lazarova e Manem, 1994).

O primeiro processo de leito fluidizado desenvolvido para tratamento de efluente surgiu em 1970. A partir daí, foram construídas plantas nos Estados Unidos e na Europa e muitos reatores em escala laboratorial e piloto passaram a ser estudados (Lazarova e Manem, 1994).

Os reatores de leito fluidizado vêm sendo empregados em processos aeróbios (Lazarova e Manem, 1994), anaeróbios (La Motta e Cascante, 1996) e de desnitrificação (Coelhoso *et al.* 1992 e Grenn *et al.*, 1995).

Nos processos aeróbios, eles podem operar com sistema de duas fases, sólido-líquido, ou três fases. Em um reator com duas fases a aeração ou oxigenação é feita externamente. Um diagrama esquemático de reator com leito fluidizado com oxigenação externa é apresentada na Figura 2.3.

Nos leitos fluidizados trifásicos, a força aplicada para a fluidização pode decorrer da força superficial do gás ou do líquido. Uma configuração bastante aplicada em que a força dominante é devida ao gás é o “draft-tube” (Livingston, 1991).

A vantagem dos reatores fluidizados é a grande área de transferência de massa entre as fases e a não colmatção do leito, esta última muito comum nos processos com leito fixo. Por outro lado, inúmeros problemas e restrições técnicas – controle de expansão do leito, espessura do biofilme e o sistema de distribuição e saturação de oxigênio – dificultam sua aplicação em escala industrial para processos aeróbios (Lazarova e Manem, 1994).

Os leitos fluidizados trifásicos têm sido estudados com o intuito de minimizar estes problemas, porque a presença da fase gasosa induz a um maior atrito e cisalhamento entre partículas, o que controla o crescimento do biofilme.

Também tem sido estudada a influência das partículas suportes sobre o comportamento hidrodinâmico dos biorreatores. Isto porque tem-se verificado, na prática, que partículas com alta densidade levam a uma estratificação do leito, devido às diferentes densidades das biopartículas (suporte + biofilme). Isto ocorre porque, sendo diferente a densidade da partícula e do filme, a densidade das biopartículas passa a ser função da espessura do filme (Boaventura e Rodrigues, 1998).

Desta forma, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos no sentido de buscar meios suportes com densidade próxima a da água, fazendo com que a densidade da partícula praticamente não mude durante a formação e crescimento do filme, assegurando uma distribuição homogênea das biopartículas no leito fluidizado (Bergamasco, 1996).

Os materiais tradicionalmente usados em reatores de leito fluidizado são: carvão ativado, areia e vidro. O uso de carvão ativado como suporte combina os processos de biodegradação e adsorção, o que pode propiciar uma maior remoção de poluentes.

Mais recentemente, no entanto, materiais poliméricos estão sendo usados, principalmente em reatores trifásicos. Bergamasco (1996) estuda três suportes poliméricos: um poliestireno e dois PVC – um com tratamento “DOP Plasticizer” e outro sem esse tratamento. Wolff (1997) utiliza material polimérico OSBG (“Optimized Support for Biological Growth” – patente francesa nº 8703611). Estes autores apresentam em seus trabalhos uma extensa revisão sobre materiais de baixa densidade utilizados como suporte, tais como: poliestireno, acetato vinil, acrílico, nylon, PVC, OSBG. Também apresentam alguns tratamentos superficiais aplicados a esses materiais com o objetivo de gerar características importantes para que ocorra uma adequada colonização.

Aspectos fluidodinâmicos de um leito fluidizado podem ser caracterizados pelos seguintes parâmetros (Bergamasco, 1996):

- A velocidade mínima de fluidização depende da densidade e do tamanho das partículas e das propriedades do líquido, como densidade e viscosidade. A velocidade mínima de fluidização pode ser calculada por correlações empíricas.
- Retenção (“Hold-up”) das fases, que representa a fração volumétrica ocupada por cada fase.
- Velocidade superficial do gás e do líquido.

Os modelos hidrodinâmicos para a fase líquida em biorreatores de leito fluidizado são: tipo pistão, para reatores bifásicos, e mistura completa, para trifásicos.



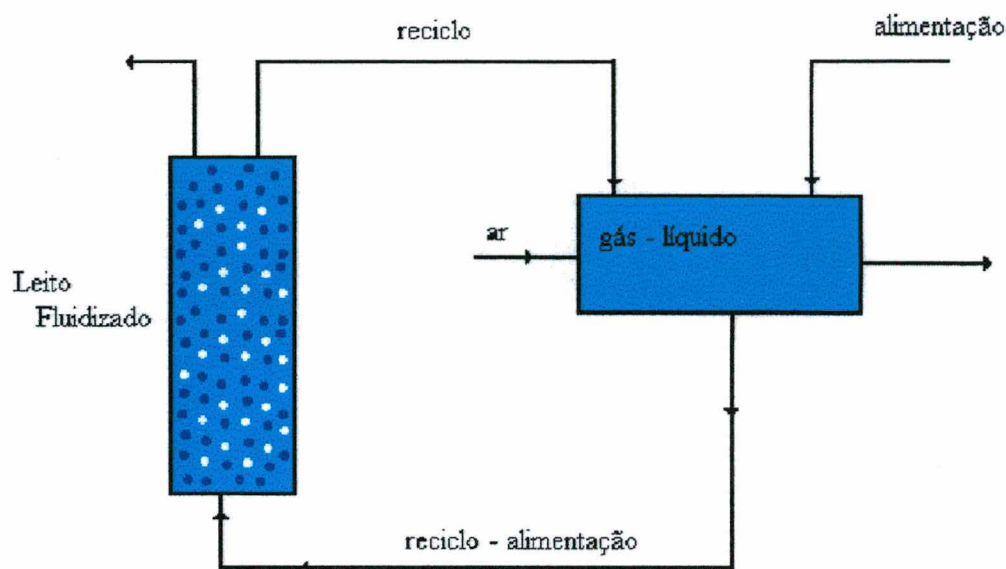


Figura 2.3 Diagrama esquemático de reator leito fluidizado com oxigenação externa

#### “AIRLIFT”

Reatores “airlifts” são reatores pneumáticos que possuem duas zonas de escoamento: uma zona na qual o gás injetado sobe através do líquido, contatando-o e deslocando-o para cima até um separador de gás; o líquido, com menor quantidade de gás, escoar por uma outra zona em direção à base do reator voltando para a outra. Portanto, a força motriz que movimenta o líquido é a diferença de pressão entre as duas zonas. A vantagem deste tipo de reator é que ele promove uma boa homogeneização e aeração do meio.

Eles são usados em diferentes campos de biotecnologia com processos de culturas em suspensão, em escalas de bancada e piloto (Pedrini,1997). Recentemente tem-se desenvolvido “airlifts” com culturas aderidas para tratamento de efluentes industriais e domésticos e para desnitrificação (Lazarova e Manem 1994; e Van Benthum,1998).

Estes reatores apresentam diferentes configurações (Gjaltema,1995 e Pedrini,1997) e apresentam excelente capacidade e eficiência em processos de nitrificação, porque possuem excelentes características hidrodinâmicas e alta concentração de biomassa. Suas limitações se devem à construção sofisticada e complexidade de operação. Um diagrama esquemático de um reator “airlift” é apresentada na Figura 2.4.

Como suporte são usados materiais finos, como argila e basalto (Nicollela *et al.*, 1998).

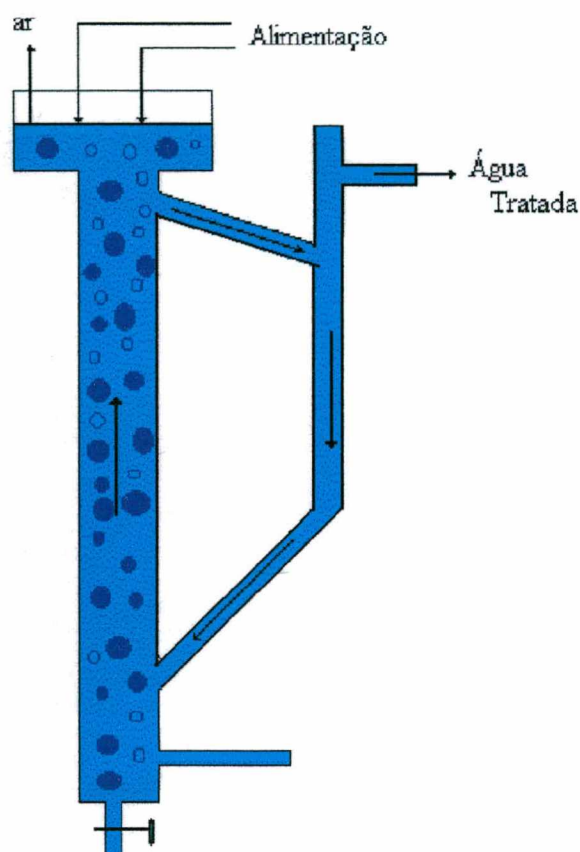


Figura 2.4 Diagrama esquemático do reator “airlift”

### 2.3 MODELAGEM DE REATORES COM BIOFILME

Ao modelar um reator com biofilme, deve-se descrever o processo de transferência de calor e massa no próprio reator e no biofilme. O reator pode ser modelado como, por exemplo, de mistura completa ou “plug flow”.

O biofilme, ao ser modelado, pode ser considerado como: composto de uma única espécie e contínuo; ou multicomponentes e contínuo; ou, ainda, uma única espécie e não contínuo.

A seguir serão apresentados detalhes de alguns trabalhos relativos à modelagem do biofilme.

Wenner e Gujer (1986) definem o biofilme multicomponente como aquele no qual a biomassa aderida é composta de diferentes espécies de microrganismos, os quais são sujeitos a interações tais como simbiose, competição por espaço e substrato. Desta forma o desempenho do biofilme é dependente da distribuição dos microrganismos. Portanto é importante que se tenha informações sobre a composição do filme.

Apresentam uma revisão de modelos utilizados na determinação da distribuição microbiana no filme, dos quais a maioria assume uma distribuição pré-definida através de funções elementares.

O modelo proposto pelos autores visa prever as mudanças na espessura do biofilme e descreve a dinâmica e distribuição espacial das espécies microbianas e dos substratos no filme. Para tanto assumem duas hipóteses: as mudanças ocorrem apenas na direção perpendicular à interface filme-suporte e a biomassa é tratada como contínua. O balanço da espécie "i" ("i" = autótrofos, heterótrofos e células inativadas) apresenta um termo de derivada substantiva e um termo de geração. Com relação ao substrato "i" ("i" = orgânico,  $\text{NH}_4$  e  $\text{O}_2$ ), o balanço apresenta um termo transiente, de reação e de difusão. A resistência externa à transferência de massa é incluída na condição de contorno interface filme-líquido.

Apresentam estudos de cinco casos: crescimento não restritivo, mudança na concentração da fase líquida, desprendimento da biomassa, queda de biomassa e crescimento do biofilme não restritivo num CSTR com resistência externa à transferência de massa. Com isto os autores demonstram como os fenômenos observados podem ser numericamente reproduzidos.

Stewart *et al.* (1996) propõem um modelo fenomenológico para determinar a ação de biocida contra o biofilme. São modelados dois compartimentos: biofilme e fluido. O biofilme é constituído de uma única espécie microbiana, mas o modelo multicomponente é requerido porque há dois estágios de células: mortas e vivas. No biofilme é feito o balanço de células vivas, incluindo-se os efeitos de: acúmulo, crescimento, convecção, morte e desinfecção; os processos de crescimento e desprendimento mudam a espessura do filme. Também é feito o balanço para o substrato limitante e o biocida, envolvendo os efeitos de difusão e reação. No compartimento líquido, é feito o balanço, para um reator de mistura completa, de células vivas (acúmulo, crescimento, morte, desinfecção, desprendimento e saída); de células mortas



(acúmulo, morte, desinfecção, desprendimento e saída); substrato e biocida (acúmulo, entrada e saída, consumo pelas células do banho, entrada por difusão no biofilme). Os estudos são feitos no sentido de investigar o comportamento do modelo e sua sensibilidade frente à variação de parâmetros (espessura inicial do biofilme, influência da concentração do biocida, tempo de dosagem e coeficientes da taxa de desinfecção e reação do biocida). Estes estudos demonstram que o modelo captura alguns aspectos da ação do biocida sobre o biofilme que são observados na prática como: desinfecção rápida seguida de um recrescimento do biofilme; o desprendimento é mais lento que a desinfecção; e a redução da susceptibilidade dos microrganismos no biofilme.

Wanner e Reichert (1996) propõem um modelo baseado no de Wenner e Guler (1986). O novo modelo é baseado nas leis de conservação de massa não apenas para os componentes solúveis (substratos) e componentes particulados (células), mas também para o volume da fase líquida entre os particulados dentro do filme (porosidade), que no modelo original era considerada constante. Para avaliar o modelo, com relação à fração de água e de células vivas, são comparados os resultados obtidos com os resultados do modelo original e com os experimentais obtidos por Zhang and Bishop (1994).

Wood e Whitaker (1998) tratam o biofilme como um sistema multifásico, constituído de uma fase intracelular e uma fase extracelular; e a equação governante para o biofilme é derivada pelo Método da Média do Volume. O transporte de massa e reação no biofilme pode ser descrito em termos de três processos dominantes: 1) difusão em fase contínua extracelular, 2) transporte através da membrana para fase intracelular e 3) transporte e reação dentro da fase intracelular. Dependendo das escalas de comprimento e tempo associadas a estes três processos, os autores apresentam três regimes que podem levar a diferente descrição do processo de difusão e reação no biofilme: o primeiro, no qual o princípio do equilíbrio mássico local é válido, leva a um modelo de uma única equação; o segundo, no qual o princípio do equilíbrio mássico não é válido, então o modelo de duas equações é requerido para representar o biofilme; e o terceiro, quando a constante da taxa de reação é grande, leva a um modelo de pseudo única equação. Os autores demonstram que o modelo de uma única equação somente pode ser utilizado quando algumas restrições da escala de comprimento e tempo forem satisfeitas. O processo de média do volume fornece informações adicionais ilustrando como os parâmetros efetivos do biofilme são definidos em termos dos parâmetros das fases intracelular e extracelular.

Wood e Whitaker (1999) desenvolvem uma expressão para a taxa de crescimento no biofilme (escala designada pelos autores como macroscópica), utilizando as equações que descrevem a transferência de massa e a reação nas fases intracelular e extracelular (microscópica) do biofilme. O desenvolvimento é feito utilizando o Método da Mecânica do Contínuo e Média do Volume. Na descrição microscópica é utilizado modelo estruturado no qual substrato e eletroceptor, que migram da fase extracelular para a fase intracelular, através da membrana celular, são combinados para formar: polímeros extracelular (exopolímeros), produtos do catabolismo tais como água e dióxido de carbono, que deixam a célula. Ocorre ainda a formação de produtos intracelulares que aumentam a massa celular. A expressão para a taxa de reação adotada é Michaelis-Menten para substrato e acceptor de elétrons. Ao longo do trabalho são feitas comparações entre as equações obtidas e equações propostas em outros trabalhos e indicadas as condições restritivas para que estes modelos sejam válidos, bem como é apresentada uma relação entre os parâmetros do modelo microscópico com os correspondentes na escala macroscópica.

Brandão *et al.* (2001a) apresentam o desenvolvimento do modelo que envolve o transporte de massa e reação no interior biofilme. O biofilme é tratado como um sistema heterogêneo constituído por uma fase fluida – extracelular- e uma fase sólida- os microrganismos, as quais são contínuas. A reação irreversível segue a cinética de Michaelis-Menten e ocorre na superfície da célula. No desenvolvimento da formulação é utilizado o Método da Média no Volume. São identificadas as condições restritivas que devem ser satisfeitas para que o modelo seja válido

Os trabalhos apresentados anteriormente estão mais voltados à modelagem do biofilme, considerando assim o modelo para o reator como mistura completa. Nos trabalhos a seguir a preocupação maior é com o reator; por isto o modelo adotado para o biofilme considera-o como contínuo, formado de uma única espécie.

Rittmann (1982) apresenta um modelo único, no estado estacionário, aplicado a cinco tipos de reatores: mistura completa, leito fixo com e sem reciclo, leito fluidizado com e sem reciclo. A equação que descreve a utilização do substrato limitante no biofilme é dada por um termo difusivo e um de reação (cinética de Monod). Através da incorporação da resistência ao transporte de massa da fase líquida para o biofilme, é possível determinar o fluxo de substrato para dentro do biofilme. A equação para o reator é dada por um termo de acúmulo, convectivo, um difusivo, um termo de consumo por reação, este ocasionado pelo biofilme e

pelas bactérias em suspensão (cinética de Monod). Esta reação é resolvida para todos os tipos de reatores, desde que para cada reator sejam fornecidos valores adequados para a concentração do substrato na entrada do reator, escolhido o modelo apropriado para o cálculo do fluxo e espessura do filme e definido o número apropriado de segmentos no qual é dividido o reator, com o objetivo de diminuir a difusão numérica. Com base no modelo, é feita a modelagem dos reatores com o objetivo de prever o desempenho de cada tipo de reator sob as mesmas condições operacionais.

Sun *et al.* (1998) apresentam o estudo de um biofiltro para degradação e mineralização de tricloroetileno (TCE), no qual é desenvolvido um modelo que inclui os termos difusivo, convectivo e de transferência de massa na equação que descreve a concentração do oxigênio e TCE na fase gasosa, e os termos difusivo, convectivo e de transferência de massa e de reação na equação, para o TCE e oxigênio, para a fase líquida; e uma equação para a redução da biomassa ativa devido a produtos tóxicos provenientes da degradação do TCE. O modelo é obtido a partir das seguintes hipóteses simplificadoras: o biofiltro consiste em 3 fases, ar, líquido/biofilme, sólido (inerte e não poroso); o sólido tem tamanho homogêneo e a espessura do líquido/biofilme é uniforme; não existe separação entre a fase líquida e biofilme, formando uma fase biofilme/líquido homogênea; a concentração média de biomassa é medida no final do experimento e representa a biomassa durante todo o experimento; a concentração na interface gás/(líquido/biofilme) é dada pela lei de Henry. Os parâmetros usados são determinados em experimentos independentes ou valores reportados na literatura. A simulação numérica tem boa concordância com os valores experimentais. Baseados nestes resultados os autores concluem que a degradação do TCE não é limitada pela disponibilidade de oxigênio e TCE, ou seja, a resistência à transferência de massa não é significativa relativamente à biodegradação. Concluem também que uma alternativa para melhorar o desempenho do biofiltro é aumentar a biomassa ativa.

Shahalam *et al.* (1996) fazem um estudo da sensibilidade paramétrica para um modelo aplicado a um processo aeróbico em reator com biofilme de leito fluidizado. O modelo considera um reator de mistura completa e inclui um balanço de massa para o substrato limitante e para o microrganismo, na fase líquida e no biofilme. As equações governantes são escritas da seguinte forma: 1) balanço de massa do substrato na fase líquida – termo transiente, termo de entrada e saída de massa, consumo de substrato na fase líquida com uma cinética de Monod e o termo de transferência de massa através da interface; 2) balanço de

massa do substrato no biofilme – um termo difusivo e um termo de reação, isto porque são assumidas certas hipóteses (espessura do filme uniforme, concentração de biomassa homogênea, difusividade constante em todo o filme, resistência à transferência de massa externa negligenciável e estado estacionário). Também é assumido que a concentração dentro do filme é pequena em relação à constante de meia velocidade, o que transforma a cinética de Monod em cinética de primeira ordem. Com isto é possível obter uma equação algébrica para o perfil de concentração do substrato no filme; 3) microrganismos na fase líquida – um termo transiente, entrada e saída de massa, crescimento líquido (crescimento: cinética de Monod; decaimento endógeno: cinética de primeira ordem) e desprendimento do filme; 4) microrganismo no biofilme – escrita para a espessura do filme pois a densidade do filme é considerada constante – possui um termo transiente, crescimento líquido e desprendimento. O estudo visa avaliar o efeito da variação de parâmetros (cinéticos, vazão, concentração inicial do substrato, número de partículas, raio das partículas, difusividade, temperatura e velocidade) nos valores da concentração final de substrato e de microrganismos na fase líquida, concentração do substrato no biofilme e espessura do filme.

Uma outra forma de modelar matematicamente reatores com biofilme é usando o conceito de fator de efetividade (Rodrigues, 1983; Andrews, 1988; Moser, 1988) desenvolvido para engenharia química para estudo de catalisadores heterogêneos.

Andrews (1988) define fator de efetividade ( $\eta$ ) como o consumo (produção) real do componente na partícula dividido pelo consumo (produção) se a partícula está com toda biomassa exposta às condições da fase líquida.

Nesta linha de pesquisa, outros trabalhos vêm sendo desenvolvidos tanto para reatores de mistura completa como “plug flow”.

Droste e Kennedy (1986) demonstram que, ao ignorar a produção de substrato intermediário em fermentadores anaeróbios, podem resultar erros significativos em algumas circunstâncias. Para tanto é modelado um reator de mistura completa, em que a remoção de substrato sequencial é realizada por um biofilme multicomponente (distribuído aleatoriamente no filme, e a cinética e parâmetros de difusão são constantes em toda a profundidade). As equações governantes em regime permanente para o primeiro substrato é dada por um termo difusivo e um de reação (cinética de Monod); para o substrato intermediário, é dada por um termo difusivo e dois de reação (cinética de Monod), um de decomposição e outro de formação. As equações são resolvidas pela técnica de Runge-Kutta-Gill. Desta forma, é

avaliada a variação do fator de efetividade devido à produção de substrato intermediário no filme em função do módulo de Thiele, parâmetros relacionados com a constante de meia velocidade para cada substrato e o fator de conversão do primeiro substrato no substrato intermediário.

Vos *et al.* (1990) modelam o fator de efetividade para partículas de biofilme esféricas, considerando-se cinéticas de Michaelis-Menten, com e sem inibição de substrato e produto (competitiva e não competitiva) e resistência externa de transferência de massa. Para o cálculo do fator de efetividade para cinética Michaelis-Menten utilizaram dois métodos numéricos, métodos Runge-Kutta e colocação ortogonal e um método analítico baseado no conceito de módulo. Os resultados então obtidos pelos dois métodos foram comparados.

Boaventura e Rodrigues (1988) desenvolveram um modelo para um reator de leito fluidizado baseado na reação de desnitrificação, envolvendo duas reações consecutivas de ordem zero. O modelo inclui transporte de massa das espécies apenas por difusão no interior do biofilme. Avaliam três situações com relação à difusão destas espécies no biofilme: 1) ambas se difundem através de toda a espessura do biofilme; 2) apenas uma se difunde através de toda a espessura do biofilme e 3) nenhuma das espécies se difunde através de toda a espessura do biofilme. O modelo para fase fluida é o modelo de um reator “plug flow” e a resistência à transferência de massa externa ao filme é negligenciável. Neste modelo o termo de reação é multiplicado pelo fator de efetividade a partir do modelo do biofilme. Os resultados obtidos para o perfil de concentração axial no reator biológico de leito fluidizado, com partículas de areia como suporte, apresentam boa concordância com os dados experimentais levando os autores a sugerirem esta metodologia para resolver o problema da desnitrificação biológica em um reator biológico de leito fluidizado.

Coelhoso *et al.* (1992) apresentam informações sobre as características operacionais (hidrodinâmicas, expansão do leito e características do biofilme) de um reator com biofilme de leito fluidizado, que usa como suporte partículas de carvão ativado. Isto é feito utilizando um traçador (solução de KCl). Os resultados experimentais são comparados com os resultados obtidos pela modelagem que inclui dispersão axial, na fase líquida; difusão do traçador dentro do biofilme; e, adsorção linear do traçador sobre a superfície do biofilme. É apresentada a modelagem do reator, assumindo as seguintes hipóteses: reações consecutivas (Nitrato → Nitrito → Nitrogênio) com cinética de ordem zero; fase fluida considerada reator “plug flow”; resistência à transferência de massa externa ao filme é negligenciada; transporte

dentro do biofilme é apenas por difusão; e, a geometria do biofilme é placa plana. Os perfis de concentração axial das espécies (nitrato e nitrito) são obtidos considerando o regime controlado pela difusão -, isto devido ao fato de que com partículas de carvão ativado o biofilme é mais espesso. A concordância entre os resultados experimentais e os simulados leva à conclusão de que neste caso o biofilme trabalha com regime controlado pela difusão para todo o reator. Os autores também apresentam uma comparação entre os resultados obtidos entre um FBBR (“fluidized bed biological reactor”) com carvão ativado e um com areia (Boaventura e Rodrigues, 1988), como suporte.

Coelhoso e Rodrigues (1995) seguem as pesquisas iniciadas por Boaventura e Rodrigues (1988) e Coelhoso *et al.* (1992), todavia desenvolvem um modelo para as duas reações consecutivas utilizando cinética de Monod. Todas as demais hipóteses são as mesmas utilizadas em Coelhoso *et al.* (1992). Os resultados obtidos indicam que o fator de efetividade é dependente do módulo de Thiele e do módulo de meia velocidade; que o reator opera para ambas as reações em regime difusional; e, que o modelo proposto pode descrever de forma razoável os valores experimentais obtidos na desnitrificação biológica.

Nesta mesma linha, tem-se o trabalho de Leitão e Rodrigues (1996), que desenvolvem um modelo levando em consideração adsorção, reação e transferência de massa por difusão e convecção no interior do biofilme e suporte.

Hassan e Beg (1988) modelam um reator empacotado, com o objetivo de avaliar o efeito de vários parâmetros de interesse prático. No modelo consideram a resistência à difusão interna do biofilme, usam o modelo de difusão axial “plug flow” e as várias cinéticas de reação: ordem zero, primeira ordem e Michaelis-Menten, com e sem inibição do substrato. Assumiram que o biofilme é homogêneo, sendo que apenas um substrato é limitante e a transferência de massa dentro do biofilme é controlada por difusão. Desta forma o modelo constitui-se de duas equações de conservação do substrato: uma no biofilme (constituída por um termo transiente, um difusivo e um de reação) e outra no fluido externo (constituída de um termo transiente, um difusivo, um convectivo e transferência de massa com resistência externa). As condições de contorno para o biofilme são: na interface biofilme/fluido é admitida a igualdade entre os fluxos difusivo e convectivo, na interface biofilme/suporte, é admitida parede impermeável e o fluxo é nulo; e para o fluido é utilizada a condição de Danckwerts. As equações são resolvidas por colocação ortogonal. Os resultados obtidos para o estado estacionário e cinéticas de ordem zero e primeira ordem apresentam boa

concordância com as soluções analíticas. Para os casos com inibição, o aumento da conversão ocorre com o aumento do Peclet, coeficiente de transferência de massa e a área interfacial do biofilme. Um aumento no valor da constante de inibição faz decrescer a conversão e o aumento da espessura do biofilme aumenta a conversão até um determinado valor.

Livingston e Chase (1989) estudam a degradação do fenol num reator de leito fluidizado trifásico. O modelo assume estado estacionário, no qual os substratos oxigênio e fenol difundem-se e reagem no interior do biofilme. Para descrever o crescimento microbiano, utilizam a cinética de Monod para o oxigênio, acoplada com a expressão tipo Haldane para o efeito de inibição do fenol. O modelo para o reator é mistura completa, e a transferência de massa da fase líquida para a sólida é dada através da condição de contorno. Mesmo sendo um reator trifásico, o modelo não inclui o transporte de oxigênio da fase gasosa para líquida, considerando somente a concentração de oxigênio na fase líquida constante.

Brandão *et al.* (2001b) desenvolvem um modelo de uma única equação que descreve o perfil de substrato em um reator de leito fluidizado, considerando os efeitos de dispersão, convecção e reação na fase líquida e de difusão e reação no interior do biofilme. O modelo considera as diferentes escalas de heterogeneidade e aplica o Método da Média do Volume para as diferentes escalas. Considera válida a condição de equilíbrio mássico local e apresenta as condições restritivas específicas que devem ser satisfeitas para que isto ocorra. É obtido o perfil de concentração ao longo do reator utilizando o Método de Volume Finitos. Os resultados numéricos apresentam boa concordância com os resultados experimentais encontrados na literatura. Também é analisada a influência da vazão de alimentação na eficiência do processo de remoção de nitrato e nitrito de águas residuárias.

## 2.4 CINÉTICAS DE PROCESSOS BIOLÓGICOS

Para modelar o comportamento de um reator biológico, ou seja, prever a concentração no seu interior, é fundamental que se conheça a estequiometria das reações biológicas e os modelos cinéticos que descrevem a taxa de crescimento de microrganismos, de consumo de substrato e de formação de produto.

Quando se trata de um reator com biofilme, é necessário que se tenha em mente que este sistema é composto de vários sub-sistemas que interagem uns com os outros num

complexo equilíbrio. Também é preciso levar em conta que é muito difícil controlar e identificar todas as variáveis importantes dentro destes múltiplos sub-sistemas.

Modelos são obtidos para simular o sistema como um todo, sem levar em consideração as interações entre os sub-sistemas ou os sub-sistemas de forma individual. Tais resultados são extrapolados para prever o que ocorre no reator. A extrapolação dos resultados laboratoriais requer a identificação do mais importante sub-sistema envolvido na transformação da espécie química e dos mecanismos responsáveis pelas transformações neste sub-sistema. Desta forma, é importante que se tenha equações cinéticas apropriadas para prever a taxa de reação em diferentes sistemas, bem como identificar e caracterizar as variáveis que as afetam significativamente (Larson, 1980 e Brandão, 1998).

De acordo com Klecka *et al.* citado por Vaz (2000), a cinética de crescimento bacteriano referente a uma mistura de compostos orgânicos pode ser diferente quando somente um substrato ou vários substratos são utilizados como fonte de carbono. Quando dois ou mais substratos são utilizados para o crescimento de uma população microbiana, os microrganismos podem utilizar estes compostos simultaneamente ou, ainda, preferencialmente um e, em seguida, os demais (crescimento diauxico). É que a cinética da utilização de vários substratos tem sido modelada incorporando funções que descrevem o crescimento e o consumo dos substratos individualmente, na equação da taxa de crescimento celular.

Os fatores que afetam as taxas das reações biológicas estão relacionados com o substrato (propriedades físico-químicas e concentrações), os microrganismos (composição da população, densidade populacional, história prévia, interações inter-espécies e atividade) e aos fatores ambientais (temperatura, pH, salinidade, presença de outras substâncias e disponibilidade de aceptores de elétrons) (Larson, 1980 e Vaz, 2000 ).

Em geral, a taxa de uma reação bioquímica tende a ser uma função hiperbólica da concentração do substrato limitante, expressa pela equação abaixo (Larson, 1980):

$$r = R_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (2.4-1)$$

onde  $r$  é a taxa de reação;  $R_{\max}$  taxa máxima de reação;  $K_s$  é a constante de meia saturação, que representa a concentração de substrato na qual a taxa de reação é metade da taxa máxima de reação; e  $S$  é a concentração de substrato.



A Equação (2.4-1) é representada graficamente na Figura 2.5.

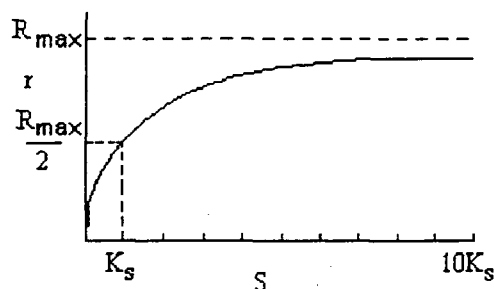


Figura 2.5 Gráfico da taxa de reação,  $r$ , como função da concentração de substrato,  $S$ .

Esta equação representa uma cinética enzimática: o clássico Modelo de Michaelis-Menten (Gray, 1992 e Schnoor, 1996). Neste caso, a variável  $r$  representa a taxa de formação de um produto [ $\text{ML}^{-3}\text{t}^{-1}$ ], e  $R_{\text{max}}$  representa a taxa máxima com que o produto é formado [ $\text{ML}^{-3}\text{t}^{-1}$ ].

Também representa o modelo empírico bastante utilizado desde 1942, que representa o crescimento bacteriano, denominado de Modelo de Monod (Pirt, 1975):

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{K_s + S} \quad (2.4-2)$$

onde  $\mu^*$  representa a velocidade de crescimento específica [ $\text{t}^{-1}$ ]; e  $\mu_m^*$  é a velocidade máxima de crescimento específica [ $\text{t}^{-1}$ ].

O Modelo de Monod tem sido largamente utilizado, porque representa de forma satisfatória resultados experimentais. Neste modelo assume-se que todos os nutrientes e demais substratos estão presentes em excesso e os produtos gerados não são acumulados a ponto de causar inibição ao sistema (Brandão, 1998).

Modificações do Modelo de Monod têm sido propostas para que este represente situações em que o sistema microbiano sofra inibição em seu crescimento devido a altas concentrações de substratos ou a concentração de uma determinada substância inibidora. A seguir, serão apresentados alguns modelos encontrados na literatura:

O modelo de Andrews, Equação (2.4-3) e Andrews modificado, Equação (2.4-4), (Furigo Junior, 1999), são modelos utilizados quando a inibição é provocada pelo próprio substrato.

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (2.4-3)$$

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{K_S + S + \left(\frac{S}{K_i}\right)^n} \quad (2.4-4)$$

onde  $K_i$  é a constante de inibição pelo substrato [ $\text{ML}^{-3}$ ]

Edwards (1970) apresenta o modelo abaixo também para representar a inibição por substrato:

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{(K_S + S) \left(1 + \frac{S}{K_i}\right)} \quad (2.4-5)$$

Outros modelos consideram a inibição por um composto inibidor, que pode ser uma substância contaminante ou uma substância gerada no processo (Aiba *et al.*, 1968). Esta inibição pode ser: não competitiva, competitiva ou incompetitiva.

Não competitiva

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{(K_S + S) \left(1 + \frac{I}{K_I}\right)} \quad (2.4-6)$$

Competitiva

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{K_S \left(1 + \frac{I}{K_I}\right) + S} \quad (2.4-7)$$

Incompetitiva (“uncompetitive”)

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{K_S + \left(1 + \frac{I}{K_I}\right)S} \quad (2.4-8)$$

onde  $K_I$  é a constante de inibição por inibidor [ $\text{ML}^{-3}$ ]; e  $I$  é a concentração do inibidor.

Jim e Bhattacharya (1996) propõem modelos para quando mais de um inibidor participa do processo.

Lee e Rogers (1983) incluíram no modelo proposto a inibição pelo substrato e pelo produto:

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{SK_P K_i}{(K_S + S)(K_P + P)(K_i + S)} \quad (2.4-9)$$

onde  $K_P$  é a constante de inibição do produto e  $P$  é a concentração de produto

Han e Levenspiel (1988) apresentam outros modelos cinéticos para inibição de substrato, produto e célula. Entre eles o apresentado na Equação (2.4-10), que é bastante utilizado.

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{\left(1 - \frac{I}{I^*}\right)^n S}{K_S \left(1 - \frac{I}{I^*}\right)^m + S} \quad (2.4-10)$$

onde  $I^*$  é a concentração do inibidor na qual a atividade cessa, e  $m$  e  $n$  são expoentes que levam em conta o impacto do inibidor no  $K_S$  e em  $\mu_m^*$ .

Outros modelos têm sido encontrados na literatura, para descrever a taxa de crescimento dos microrganismos (Snape et al., 1995):

Monod Modificado

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{K_S S_o + S} \quad (2.4-11)$$

Equação Teisser

$$\mu^* = \mu_m^* (1 - e^{-s/K}) \quad (2.4-12)$$

Equação Contais

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{K_S X + S} \quad (2.4-13)$$

Equação Moser

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{1 + K_S S^{-\lambda}} \quad (2.4-14)$$

onde  $\lambda$  relaciona taxa de crescimento e concentração do extrato limitante.

Através do coeficiente de conversão do substrato em célula  $-Y_{X/S}$ , é possível correlacionar o crescimento microbiano e o consumo do substrato. A correlação entre o crescimento microbiano e o consumo do substrato pode então ser expressa, segundo Schmidt *et al.* (1985), por:

$$r_S''' = -\frac{1}{Y_{X/S}} r_X''' \quad (2.4-15)$$

$$r_X''' = \mu^* X = \mu_m^* \frac{S}{K_S + S} X \quad (2.4-16)$$

Substituindo-se a Equação (2.4-16) na Equação (2.4-15), obtém-se:

$$r_S''' = -\frac{1}{Y_{x/s}} \mu_m^* \frac{S}{K_S + S} X \quad (2.4-17)$$

Logo, todas as equações cinéticas descritas anteriormente, podem ser usadas para descrever o consumo de substrato.

Quando a densidade de células microbianas é alta em relação à concentração de substrato, um pequeno ou nenhum crescimento no número de células é verificado. Desta forma,  $X$  é constante. Então:

$$r_S''' = -R_{\max} \frac{S}{K_S + S} \quad (2.4-18)$$

onde  $R_{\max} = \mu_m X / Y_{x/s}$  e é expresso em unidade de concentração por tempo (designado também como  $V_{\max}$  em muitos trabalhos. Tal equação assemelha-se à de Michaelis-Menten.

Sob esta condição e em função da concentração inicial do substrato ( $S$ ), pode-se considerar três casos especiais:

1- quando a concentração inicial de substrato,  $S$ , for muito maior que  $K_S$ , tem-se que  $K_S + S \approx S$ . Logo  $r_S''' = -R_{\max}$ , ou seja, o consumo de substrato não é função de sua concentração, tornando-se uma cinética de ordem zero;

2- quando a concentração inicial é muito menor que  $K_S$ , então  $K_S + S \approx K_S$ . Logo  $r_S''' = -k_1 S$ . Esta relação é conhecida como cinética de primeira ordem, na qual  $k_1 = R_{\max} / K_S$  e é expresso na unidade de  $[t^{-1}]$ ; e

3- quando a concentração inicial é da mesma ordem de grandeza que  $K_S$ , estar-se-á diante do Modelo de Monod - crescimento estacionário (Schmidt *et al.*, 1985).

Alexander (1994) e Schnoor (1996) descrevem diversas situações em que são verificadas cinéticas de ordem zero e primeira ordem.

Outros modelos cinéticos para o consumo de substrato são apresentados por Pavlostathism e Giraldo-Gomez, relatado em Vaz (2000) :

Equação de Grau *et al.*

$$r_S''' = -\frac{1}{Y_{x/s}} \mu_m^* \frac{S}{S_0} X \quad (2.4-19)$$

Equação de Chen e Hashimoto

$$r_S''' = -\frac{1}{Y_{x/s}} \mu_m^* \frac{S}{K_S X + Y_{x/s} S} X \quad (2.4-20)$$

Alguns modelos cinéticos têm sido propostos considerando não apenas a variação da concentração de substrato, como também a variação da densidade microbiana (Simkins e Alexandre, 1984).

Schmidt *et al.* (1985) desenvolveram doze modelos para descrever a biodegradação de um substrato orgânico que não é responsável pelo crescimento bacteriano. Estes modelos podem ser usados para analisar o cometabolismo, ou seja, quando um substrato, que não o de interesse, é responsável pelo crescimento bacteriano. Dois destes modelos são usados por Lee *et al.* (1995), com o objetivo de determinar a cinética de biodegradação de cinco tipos de surfactantes.

Objetivando diminuir as diferenças existentes entre os resultados experimentais e o modelo de Monod, quando se tem baixas taxas de crescimento, é incorporado ao modelo de crescimento um termo que representa o decaimento endógeno (Gray, 1992).

Equação de Herbert-1958

$$r_X''' = (\mu^* - k_d) X \quad (2.4-21)$$

onde  $k_d$  representa o coeficiente específico do processo de decaimento endógeno [ $t^{-1}$ ], que inclui a respiração endógena, morte e, posteriormente, lise.

ou

$$r_S''' = -\frac{\mu^* X}{Y_{x/s}} - k_m X \quad (2.4-22)$$

quando representar o consumo de substrato, onde  $k_m$  é o coeficiente específico de manutenção [ $t^{-1}$ ].

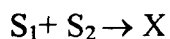
Outras modificações no Modelo de Monod têm sido feitas para que se possa descrever de forma realística a biodegradabilidade indireta em tratamentos biológicos. Um destes modelos sugeridos por Roques *et al.* (1976) considera que os produtos do metabolismo celular excretados se traduzem por um incremento em substrato, já que este é determinado através de técnicas analíticas indiretas. Este modelo também incorpora um termo relativo à manutenção celular:

$$r_S^m = -\frac{\mu_{\max}^* SX}{K_S + S} + k_r X - k_m X \quad (2.4-23)$$

onde  $k_r$  é o coeficiente específico de excreção de produto para o meio [ $t^{-1}$ ].

Para sistema com mais de um substrato o modelo cinético Monod Multi-substrato pode ser freqüentemente utilizado para descrever o crescimento microbiano (Snape *et al.*, 1995).

Forma de Monod duplo



$$\mu^* = \mu_m^* \left( \frac{S_1}{K_{S_1} + S_1} \right) \left( \frac{S_2}{K_{S_2} + S_2} \right) \quad (2.4-24)$$

Este modelo é bastante empregado quando o substrato e o receptor de elétrons são limitantes.

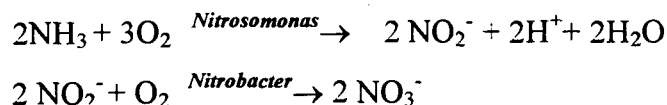
Snape *et al.* (1995) apresentam outros modelos para multisubstratos.

## 2.5 DESNITRIFICAÇÃO

O íon nitrato é a forma mais oxidada do nitrogênio, o que o torna quimicamente estável em solução aquosa. Esse composto aparece na natureza como contaminante, proveniente da decomposição de matérias orgânicas nitrogenadas ou amônia.

A ação de bactérias sobre os compostos orgânicos nitrogenados os transforma em amônia. A amônia pode ser oxidada a nitrito por bactérias como as *Nitrosomonas* e o nitrito

pode ser transformado em nitrato por bactérias como as *Nitrobacter*. Tais transformações ocorrem em ambientes aeróbios. Esse processo é denominado de nitrificação e é representado por:



A contaminação de águas pelo nitrato é devida ao uso indiscriminado e sem controle de fertilizantes, o que tem contaminado as reservas de águas subterrâneas e a descarga de águas residuárias industriais (acabamento de metais, produção de fertilizantes, papel e produtos cárneos) e domésticas brutas ou não bem tratadas em rios ou sobre solos.

Shrimali e Singh (2001) citam que em diversas partes do mundo é preocupante a limitação do uso direto das reservas de águas subterrâneas para consumo humano, devido aos altos índices de contaminação por nitratos.

No Brasil, a preocupação deve ser com relação às águas residuárias das atividades humanas, visto que grande parte da água utilizada para consumo humano é proveniente de rios. Em Santa Catarina o limite de Nitrogênio Total para lançamento em corpos de água é de 10mg de nitrogênio total /L, decreto n ° 14.250, de 5 de junho de 1981.

O íon nitrato é considerado um perigo à saúde pública por dois motivos. O primeiro é que, quando ingerido por crianças em doses superiores a 50mg  $\text{NO}_3^-$ /L, pode reduzir-se a íon nitrito no estômago, desenvolvendo a metahemoglobinemia, que reduz o transporte de oxigênio no sangue. Essa desnutrição de oxigênio no tecido fino denomina-se de síndrome do bebê azul (Benefield *et al.* 1982, citado por Shrimali e Singh, 2001). O segundo motivo é que o íon nitrito pode reagir com dimetil amina formando nitrosaminas que são produtos carcinogênicos.

Os processos convencionais aplicados para tratamento de águas visando sua potabilidade não são eficientes para remover os íons nitrato e nitrito. Por isso, estudos têm sido feitos buscando eliminar esses íons de forma eficiente e com baixos custos (Shrimali e Singh, 2001); entre esses processos, os biológicos têm sido bastante estudados.

Um importante processo biológico é a desnitrificação que pode ser definido como o processo pelo qual microrganismos reduzem numa primeira etapa nitrato a nitrito e numa segunda etapa este para óxido nítrico, óxido nitroso e nitrogênio gasoso.





Os microrganismos que realizam esse processo são bactérias heterótrofas/ facultativas que, para metabolizar a matéria orgânica, necessitam de um aceptor de elétrons, mas que, em condições anóxicas (ausência de oxigênio livre), utilizam o nitrato e o nitrito como aceptores finais de elétrons. Este processo ocorre por uma série de reações complexas catalisadas por enzimas (nitrato e nitrito redutase), o qual não está totalmente entendido (Water Pollution Control Federation, 1991).

A reação com etanol como fonte de carbono pode ser escrita de uma forma não balanceada, como:



Várias bactérias são capazes de realizar o processo de desnitrificação: *Achromobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Enterobacter*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Paracalobactrum*, *Pseudomonas* e *Spirillum*.

A presença de uma fonte de carbono é muito importante nesse processo. Nos processos de desnitrificação, tanto de águas para consumo humano como no tratamento secundário de efluentes, a fonte de carbono deve ser adicionada, isso porque no tratamento primário de efluentes a carga orgânica é consumida quase que totalmente. As fontes de carbono mais utilizadas são: metanol, etanol, ácido acético e glicose.

Green *et al.* (1995) utilizam, como fonte de carbono, o etanol na determinação dos parâmetros cinéticos intrínsecos para o nitrato e o nitrito em experimentos em batelada, com células em suspensão, e contínuo, em um reator de leito fluidizado. Na realização desse trabalho, uma alta concentração de etanol é utilizada, a fim de garantir que apenas nitrato e nitrito são os substratos limitantes no processo. Os resultados obtidos são: em batelada,  $q_{\max} = 10,89 \text{ g/gVSS dia}$  e  $K_s = 3,59 \text{ mg/L}$ , para o nitrato, e  $q_{\max} = 5,98 \text{ g/gVSS.dia}$  e  $K_s = 4,1 \text{ mg/L}$ , para o nitrito; no contínuo,  $q_{\max}$  sob condições de cinética de ordem zero é igual a  $11,9 \text{ g/gVSS dia}$ , para o nitrato.

Boaventura e Rodrigues (1988) e Coelho *et al.* (1992) utilizam, como fonte de carbono, o melaço no estudo de reatores de leito fluidizado com diferentes suportes: partículas de areia e carvão ativado, respectivamente.

Shrimali e Singh (2001) apresentam inúmeros estudos que têm sido realizados no sentido de estabelecer qual a melhor fonte de carbono.

Akunna *et al.* (1993) estudam o efeito da presença de cinco diferentes fontes de carbono - glicose, glicerol, ácido acético, ácido láctico e metanol – sobre a redução de nitrato e nitrito usando inóculo proveniente de um processo anaeróbio, não previamente aclimatado, a nitrato e nitrito. Esse estudo tem como objetivo determinar a rota metabólica (nitrato-amônia e nitrato-nitrogênio). Eles demonstram que, para a glicose e o glicerol, a redução de nitrato é muito rápida e que ocorre um grande acúmulo de nitrito - cerca de 70% do nitrogênio inicial para a glicose; para os ácidos orgânicos a redução é mais lenta e o acúmulo de nitrito para o ácido láctico é maior que para o ácido acético; para o metanol, uma pequena redução, indicando uma não capacidade das bactérias deste meio de desnitrificar com este composto.

Aesoy *et al.* (1996) testam ácido acético e etanol em um reator de leito fixo como fonte de carbono, determinando a taxa máxima de desnitrificação quando utilizado o etanol de 2,5 Kg N-NO<sub>3</sub> / m<sup>3</sup> .d, e quando utilizado o ácido acético em torno de 2,0 Kg N-NO<sub>3</sub> / m<sup>3</sup>.d.

Rocha (1997) cita o trabalho realizado por Blaszczyk (1983), que investiga o efeito de diferentes fontes de carbono, de nitrato e nitrito e a seleção de espécies microbianas no processo de desnitrificação em reatores de leito empacotado anaeróbio. As fontes testadas são: glicose, metanol, etanol, acetato e metanol. O metanol é o que apresenta melhor eficiência.

Além do tipo de fonte de carbono, a relação entre C/N é extremamente importante. Bernet *et al.* (1996) demonstram que a completa desnitrificação para molécula de nitrogênio é obtida quando a razão de C/N é de 3,4 (TOC g/L / NO<sub>3</sub>-N g/L). Quando essa relação é baixa, óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) é detectado. Barzacconi *et al.* (1998), citado por Pelisser (2001), obtiveram uma eficiência de 30 a 60% de desnitrificação quando a razão é de 6,0 g DQO/gNO<sub>3</sub>-N e de 90% quando a razão é aumentada para 12. Lazarova *et al.* (1994) confirmam a importância da razão C/N, pois o residual de nitrato e nitrito aumenta com o decréscimo da razão, determinando que a melhor razão para os dois diferentes biofilmes estudados é de 1,4.

Segundo Water Pollution Control Federation (1991), o pH ideal para a desnitrificação está na faixa de 7 a 8. Glass e Silvestein (1998) demonstram o quanto o pH é importante na

cinética de desnitrificação com altas concentrações de nitrato. Eles estudam os perfis de nitrato e nitrito em reatores sequenciais em regime batelada para diferentes pH: 6,5; 7; 7,5; 8,5 e 9. Para valores de pH 6,5 e 7 houve inibição. Para pH 7,5; 8,5 e 9 a desnitrificação é completa, mas o acúmulo de nitrito cresce significativamente com o aumento do pH. Com pH mais elevado, a taxa de redução de nitrato aumenta e a taxa de redução de nitrito, quando em presença de nitrato, permanece constante, proporcionando um acúmulo de nitrito. Já quando ocorre ausência de nitrato, a taxa de redução do nitrito aumenta consideravelmente.

A temperatura também exerce influência no processo de desnitrificação pois afeta tanto a taxa de crescimento bacteriano quanto a taxa de remoção de nitrato. Segundo Water Pollution Control Federation (1991), a desnitrificação pode ocorrer numa faixa de temperatura de 0 a 50 °C. Entre 5 e 30 °C, a desnitrificação segue a relação de Arrhenius. Pelisser (2001) apresenta, para diferentes processos de desnitrificação em presença de metanol, a taxa de desnitrificação a temperaturas diferentes, o que permite verificar que o processo ocorre em baixas temperaturas (5 e 10 °C), mas que esta taxa é bastante baixa. Hancher *et al.* (1978), em estudos da operação de um biorreator de leito fluidizado para desnitrificação, analisam o efeito da temperatura sobre a taxa de desnitrificação e observam uma variação percentual em relação à taxa obtida a 20 °C: de 20% a 14°C e 170% a 27 °C; e que nas temperaturas de 22, 27 e 32 °C, a taxa é praticamente constante.

Outro fator que vem sendo estudado com o objetivo de otimizar o processo de desnitrificação e minimizar o acúmulo de nitrito é a seleção de microrganismos desnitrificantes. Lazzarova *et al.* (1994) comparam o desempenho de dois biofilmes diferentes em um biorreator de leito fluidizado em escala laboratorial, sendo que em um a espécie dominante é *Pseudomonas aeruginosa* e no outro *Pseudomonas stutzeri*. Em ambos os biofilmes a remoção de nitrato foi completa, mas em relação ao nitrito um alto acúmulo foi observado - cerca de 30% da alimentação inicial de nitrato para o biofilme com predominância de *Pseudomonas aeruginosa*. Para o biofilme com predominância de *Pseudomonas stutzeri*, nitrito residual aparece apenas com tempo de retenção hidráulico muito baixo (0,25 h). Nesse trabalho fica demonstrado que a quantidade de nitrito residual observado depende muito mais das características fisiológicas do microrganismo predominante do que das condições de operação.

Também no sentido de demonstrar a importância da seleção de microrganismos, Blaszyk (1983), citado por Rocha (1997), apresenta a seleção das bactérias, em relação ao

suplemento de carbono, concluindo que na presença de nitrito as bactérias selecionadas são: *Pseudomonas stutzeri* para etanol, *Pseudomonas aeruginosa* para acetato. *Pseudomonas mendocina* para metanol e *Pseudomonas fluorescentes* para glicose. Na presença de nitrato: *Pseudomonas stutzeri* para acetato, *Pseudomonas fluorescentes* para etanol, *Paracoccus denitrificans* para metanol e *Alcaligenes faecalis* para glicose.

O acúmulo de nitrito durante a desnitrificação tem sido tema de muitos trabalhos. Alguns desses trabalhos têm sugerido que um dos mecanismos do acúmulo extracelular de nitrito é a preferência de elétrons pela nitrato redutase sobre a nitrito redutase (Glass e Silverstein, 1998). Glass e Silverstein (1998) fazem referência ao fato de que alguns microrganismos só têm a capacidade de utilizar o nitrato como aceptor de elétrons (“nitrate respiration”) e que o nitrito passa a ser um produto final e não um intermediário. Sendo assim, se os microrganismos que utilizam apenas nitrato tiverem uma taxa de crescimento maior que os que fazem a desnitrificação verdadeira, o nitrito pode acumular devido ao desequilíbrio entre as duas populações.

Pesquisas também tem sido feitas com relação à influência de substâncias inibidoras sobre o processo de desnitrificação tais como  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ , cianetos e fenóis. Rocha (1997) apresenta em sua revisão alguns desses trabalhos. Pesquisas sobre essa influência são importantes devido ao fato de que grande parte do nitrato como fonte poluidora vem de processos de beneficiamento de metais e indústrias de papel e celulose.

É importante salientar que a desnitrificação não é o único caminho metabólico para a eliminação de nitrato de águas residuárias. A redução dissimilativa, na qual o nitrato é preferencialmente reduzido à amônia via nitrito, é outro caminho bastante importante e conhecido (Ye e Thomas, 2001 e Akunna *et al.*, 1993).



Akunna *et al.* (1993) demonstram que quando utilizados a glicose e o glicerol como fontes de carbono, a redução dissimilativa do nitrato é a que ocorre predominantemente, mas que, com os ácidos orgânicos (acético e láctico), a desnitrificação é quem predomina.

Outra forma de eliminação de nitrato é através de processos autotróficos em presença de compostos inorgânicos como, por exemplo, o enxofre. Koenig e Liu (2001) estudam a desnitrificação autótrofa usando *Thiobacillus denitrificans*. Essas bactérias podem reduzir

nitrito a nitrogênio através da oxidação do enxofre elementar ou compostos sulfúricos reduzidos ( $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ) para sulfato. Nesse trabalho os autores demonstram que este processo segue um modelo cinético de meia-ordem e que a taxa de reação é aproximadamente uma ordem de grandeza menor que a da desnitrificação heterótrofa.

Vistos os processos biológicos de tratamento de efluentes com biofilme, os principais trabalhos encontrados sobre a modelagem de reatores com biofilme, os modelos cinéticos de biodegradação e o processo de desnitrificação, o capítulo seguinte tratará da formulação proposta.

## CAPÍTULO III

### FORMULAÇÃO PROPOSTA

Neste capítulo será apresentada a formulação do problema, incluindo a modelagem da microescala e da macroescala, com as respectivas condições restritivas específicas. As condições iniciais e de contorno pertinente às equações diferenciais da modelagem matemática, também serão apresentadas.

Ao modelar um reator biológico com biomassa aderida, seja de suporte móvel ou fixo, deve-se levar em conta as diversas escalas que o compõem. Estas escalas estão representadas na Figura 3.1. A primeira escala, considerada macroescala ou escala de projeto, é formada por sólidos - denominada biopartícula - e fluido de tratamento que compõem o reator. A microescala envolve o biofilme propriamente dito, cuja espessura é grande em relação ao microrganismo. O biofilme é considerado como um sistema de duas fases: as células microbianas e a matriz líquida que envolve estas células. No problema em estudo, limita-se a esta escala, mas isto não significa que não poder-se-ia ir além desta como a estrutura de um único microrganismo ou ainda uma organela na qual a reação que se deseja estudar ocorra.

O processo de difusão e reação no biofilme pode ser descrito por diferentes regimes dependendo da dominância de cada etapa, sendo que na microescala podem ser identificados três processos dominantes:

1. difusão na fase líquida, identificada na Figura 3.1 como fase  $\gamma$
2. Transporte através da membrana
3. Transporte e reação dentro da célula, fase  $k$ .

Wood e Whitaker (1998) apresentam o modelo para a difusão e reação no biofilme considerando as três etapas significativas e utilizando a metodologia da Média no Volume. Quando ocorre o equilíbrio mássico local, o modelo de uma equação é obtido. Também

apresentam um modelo de pseudo única equação, onde a reação na fase intracelular é instantânea, mas o transporte através da membrana ainda é significativo.

Neste trabalho considera-se que apenas a primeira etapa é significativa e que a reação ocorre na superfície da célula.

Com base nesta concepção, obtém-se a equação governante para escala biofilme através da metodologia da Média no Volume. De posse desta equação e conhecendo a equação governante da fase líquida pode-se obter, também pela metodologia da Média no Volume, a equação governante para a macroescala ou seja escala - biorreator, desde que seja válido o princípio do equilíbrio mássico local.

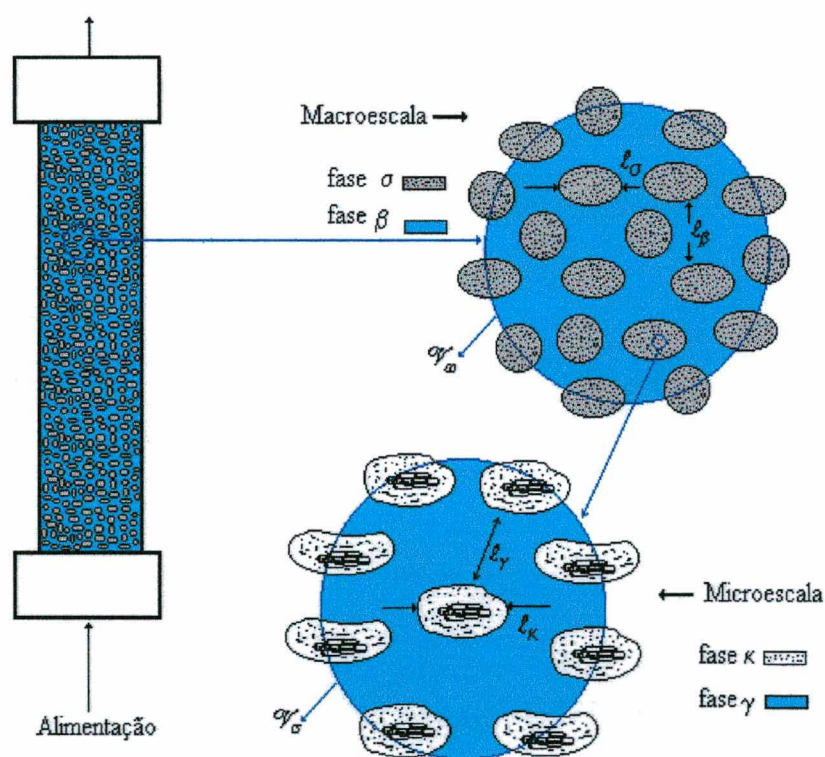


Figura 3.1 Esquema representativo de um reator com biofilme – apresentação das diferentes escalas.

### 3.1 FORMULAÇÃO DA MICROESCALA

Para o propósito deste trabalho, a escala biofilme está composta de uma fase fluida e uma sólida (células microbianas), a qual é “rígida” e “impermeável”. Um volume de controle representativo desta escala está ilustrado na Figura 3.2, onde a fase líquida é denominada fase- $\gamma$  e o sólido (células microbianas) fase- $k$ ; a interface  $\gamma-k$  é a superfície da célula onde ocorre a reação.

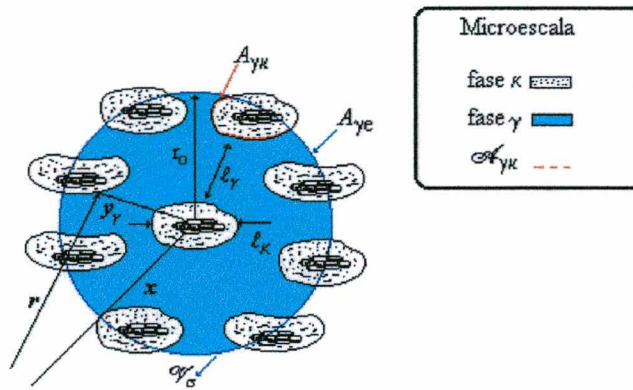


Figura 3.2 Volume de controle referente à microescala.

Escrevendo a equação governante e as condições de contorno para este problema, tem-se:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A), \quad \text{na fase } \gamma \quad (3.1-1)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_A = k C_A, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-2)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_A = \mathcal{F}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\epsilon} \quad (3.1-3)$$

$$\text{C.I} \quad C_A = \mathcal{G}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-4)$$

A equação diferencial governante para uma dada espécie química  $A$  é dada pela Equação (3.1-1), isto porque é assumido que a reação ocorre apenas na superfície celular e



nesta fase não há processo convectivo.  $C_A$  representa a concentração pontual local na fase- $\gamma$ ,  $\mathcal{V}_\gamma$  representa a área da fase- $\gamma$  na região de entrada e saída do domínio ilustrado na Figura 3.2 e  $\mathcal{V}_{\gamma\kappa}$  representa a área da interface entre as duas fases  $\gamma$ - $\kappa$ .

Na condição de contorno referente ao fluxo, a Equação (3.1-2) representa a igualdade entre o fluxo mássico que chega à superfície da célula, e a taxa de reação na superfície seguindo uma dada cinética de reação.

Como visto anteriormente, são várias as cinéticas de processos biológicos. Neste trabalho serão estudadas a cinética de primeira ordem e a de Monod modificada, sendo aquela a cinética usada para a demonstração da metodologia empregada, e para esta serão feitas as observações que se fizerem necessárias no Apêndice A.

No entanto este conjunto de equações não permite que se chegue à solução do problema pois não se conhece verdadeiramente as informações dadas pelas Equações (3.1-3) e (3.1-4). Assim o que se deve buscar não é uma concentração pontual e sim uma concentração média e uma taxa de reação média no volume local  $\mathcal{V}_\sigma$ , representado na Figura 3.2, e expresso por:

$$\mathcal{V}_\sigma = V_\gamma + V_\kappa \quad (3.1-5)$$

Para tanto, deve-se integrar a Equação (3.1-1) sobre o volume da fase- $\gamma$  contido em  $\mathcal{V}_\sigma$ , este volume representado por  $V_\gamma$ , e dividir por  $\mathcal{V}_\sigma$ , o que torna a Equação (3.1-1) em :

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} \frac{\partial C_A}{\partial t} dV = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A) dV \quad (3.1-6)$$

Antes de continuar o procedimento buscando obter uma equação expressa em função da concentração média, se faz necessário definir a concentração média superficial na fase- $\gamma$  como:

$$\langle C_A \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} C_A dV \quad (3.1-7)$$

e a concentração média intrínseca como:

$$\langle C_A \rangle^{\gamma} = \frac{1}{V_{\gamma}} \int_{V_{\gamma}} C_A dV \quad (3.1-8)$$

Esta é, na realidade, a concentração que se deseja conhecer em um dado problema real. Estas duas concentrações se relacionam entre si por:

$$\langle C_A \rangle = \varepsilon_{\gamma} \langle C_A \rangle^{\gamma} \quad (3.1-9)$$

onde  $\varepsilon_{\gamma}$  é a fração de volume da fase- $\gamma$  denominada de porosidade, que é definida como:

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{V_{\gamma}}{V_{\sigma}} \quad (3.1-10)$$

Se  $V_{\gamma}$  é independente do tempo, logo  $\varepsilon_{\gamma}$  também o é, então o lado esquerdo da Equação (3.1-6) torna-se:

$$\frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\gamma}} \frac{\partial C_A}{\partial t} dV = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\gamma}} C_A dV \right\} = \frac{\partial \langle C_A \rangle}{\partial t} = \varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \langle C_A \rangle^{\gamma}}{\partial t} \quad (3.1-11)$$

Logo a Equação (3.1-6) pode ser expressa como:

$$\varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \langle C_A \rangle^{\gamma}}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{\gamma} \nabla C_A) \rangle \quad (3.1-12)$$

Como pode-se observar, o lado esquerdo da equação está expresso em termos da concentração média intrínseca e esta equação é a equação de transporte média superficial, isto é, o termo da esquerda representa o acúmulo de espécie química  $A$  por unidade de volume do biofilme e não por unidade de volume da fase fluida do biofilme.

No entanto, no lado direito da equação, tem-se a média do gradiente, a qual deve-se transformar no gradiente de média, bem como deve-se ter o fluxo difusivo em termos da média intrínseca e não em termos de uma concentração pontual. Para tanto é empregado o Teorema da Média Espacial (Howes e Whitaker, 1985) que é representado como:

$$\langle \nabla \psi_\gamma \rangle = \nabla \langle \psi_\gamma \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \psi_\gamma dA \quad (3.1-13)$$

onde  $\psi_\gamma$  é qualquer função associada com a fase- $\gamma$ .

Este teorema será aplicado duas vezes transformando a Equação (3.1-12) em

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[ \nabla \langle C_A \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_A dA \right] \right\} + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_A dA \quad (3.1-14)$$

Como pode-se verificar, o último termo da Equação (3.1-14) caracteriza o que ocorre na área interfacial  $\gamma$ - $\kappa$ , fazendo com que se possa introduzir a condição de contorno dada pela Equação (3.1-2) na equação governante, o que torna a Equação (3.1-14) em:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[ \nabla \langle C_A \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_A dA \right] \right\} - \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} k C_A dA \quad (3.1-15)$$

Ignorando qualquer variação na constante da taxa de reação,  $k$ , pode-se expressar a Equação (3.1-15) como:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[ \nabla \langle C_A \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_A dA \right] \right\} - k a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} \quad (3.1-16)$$

onde  $a_v|_{\gamma\kappa}$  é a área superficial, a qual é definida pela Equação (3.1-17).

$$a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{A_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\sigma} \quad (3.1-17)$$

e a concentração média na área,  $\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}$ , é definida na Equação (3.1-18), para cinética de primeira ordem:

$$\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} C_A dA \quad (3.1-18)$$

Visando alcançar o objetivo, que é escrever a equação de governante em termos da concentração média intrínseca na fase  $\gamma$ ,  $\langle C_A \rangle^\gamma$ , faz-se uso da correlação entre as concentrações dada pela Equação (3.1-9), obtendo-se:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma} \left( \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \langle C_A \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_A dA \right) \right] - k a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} \quad (3.1-19)$$

A fim de eliminar a concentração pontual presente no termo difusivo, usa-se a decomposição espacial definida por Gray (1975)

$$C_A = \langle C_A \rangle^\gamma + \tilde{C}_A \quad (3.1-20)$$

onde  $\tilde{C}_A$  corresponde ao desvio espacial da concentração, ou seja, a diferença existente entre a concentração real em cada ponto e a concentração média intrínseca. Esta diferença é significativa no comprimento de escala do biofilme, que é a espessura do biofilme, designada por  $L$ .

Substituindo-se a Equação (3.1-20) na Equação (3.1-19), obtém-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma} \left( \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \langle C_A \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma dA + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right) \right] - k a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} \end{aligned} \quad (3.1-21)$$

A Equação (3.1-21) apresenta três problemas a serem resolvidos que são:

- A presença da concentração média intrínseca,  $\langle C_A \rangle^\gamma$ , dentro da integral de área  $A_{\gamma\kappa}$ ;
- A presença de uma concentração média na área  $\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}$ , no termo de reação.
- A presença do termo  $\tilde{C}_A$  dentro da integral de área  $A_{\gamma\kappa}$ , o qual se refere ao desvio espacial da concentração.

Para resolver o primeiro dos problemas, é necessário considerar o volume de controle referente à microescala, sendo mostrada a localização de um dado ponto na fase  $\gamma$ , com relação ao qual é desejável conhecer a concentração média na fase fluida  $\langle C_A \rangle^\gamma$ . O ponto é determinado por um vetor posição  $\mathbf{r}$ , o qual é o vetor resultante da somatória do vetor  $\mathbf{x}$  (centróide) e um vetor  $\mathbf{y}_\gamma$  (Figura 3.2).

Com objetivo de remover a concentração média intrínseca  $\langle C_A \rangle^\gamma$  da integral de área da Equação (3.1-21), é necessário fazer uma expansão em série de Taylor, em torno do centróide  $\mathbf{x}$ , obtendo-se a expressão dada na Equação (3.1-22).

$$\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} = \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (3.1-22)$$

Logo,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma dA &= \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} dA = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA + \\ &+ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA \quad (3.1-23) \end{aligned}$$

Os termos  $\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$ ,  $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$ , e  $\nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$  são avaliados no centróide, o que torna a Equação (3.1-23) em :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} dA &= \left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right\} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \\
&+ \left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} y_\gamma dA \right\} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} y_\gamma y_\gamma dA \right\} : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}
\end{aligned}
\tag{3.1-24}$$

Segundo Quintard e Whitaker (1994), os termos entre chaves da Equação (3.1-24) podem ser dados por:

$$\left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right\} = -\nabla \langle 1 \rangle \tag{3.1-25a}$$

$$\left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} y_\gamma dA \right\} = -\nabla \langle y_\gamma \rangle \tag{3.1-25b}$$

$$\left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} y_\gamma y_\gamma dA \right\} = -\nabla \langle y_\gamma y_\gamma \rangle \tag{3.1-25c}$$

Pela definição do Teorema da Média no Volume,

$$\langle 1 \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} 1 dV = \frac{V_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} = \varepsilon_\gamma \tag{3.1-26}$$

Logo

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA = -\nabla \varepsilon_\gamma \tag{3.1-27}$$

Utilizando-se destas definições, a Equação (3.1-21) pode ser como:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\gamma \left( \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \langle C_A \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma - \langle C_A \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma - \right. \right. \\ \left. \left. - \nabla \langle y_\gamma \rangle \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma : \nabla \langle y_\gamma y_\gamma \rangle - \dots + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right) \right] - k a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} \quad (3.1-28)$$

Neste ponto faz-se necessário avaliar a ordem de grandeza dos termos que compõem a equação governante para se saber quais e em que condições alguns destes possam ser negligenciados.

O primeiro termo a ser avaliado é  $\nabla \langle y_\gamma \rangle \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma$  frente ao termo  $\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma$ . A avaliação deste termo é feita baseada na definição de meio desordenado, apresentada por Quintard e Whitaker (1994)

" um meio poroso é desordenado com respeito a um volume médio  $\mathcal{V}$  quando  $\nabla \langle y_\gamma \rangle \ll 1$  "

Logo, como o biofilme é um sistema desordenado, a seguinte condição restritiva pode ser imposta:

$$\nabla \langle y_\gamma \rangle \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \ll \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \quad (3.1-29)$$

O segundo termo a ser avaliado é  $\nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma : \nabla \langle y_\gamma y_\gamma \rangle$  também frente ao termo  $\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma$ .

$$\nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma = O(\Delta \langle \nabla C_A \rangle^\gamma / \Delta L) = O(\nabla \langle C_A \rangle^\gamma / L_{c1}) \quad (3.1 30)$$

onde  $L_{c1}$  é o comprimento característico associado com a primeira derivada de  $\langle C_A \rangle^\gamma$ , assim como,  $L_c$  representa o comprimento característico associado com a própria concentração. Salienta-se que  $L_{c1}$  deverá tender ao infinito, no caso em que o gradiente da concentração média intrínseca seja constante. Diz-se que a diferença do gradiente é da ordem de grandeza do próprio gradiente, pois isto é o que se verifica na maioria dos problemas práticos.

Utiliza-se neste trabalho a simbologia  $O( )$  para representar a ordem de grandeza do termo entre parênteses.

Pode-se demonstrar que

$$\nabla \langle y_\gamma y_\gamma \rangle = O(\varepsilon_\gamma r_o^2 / L_\varepsilon) \quad (3.1-31)$$

e  $L_\varepsilon$  é definido por

$$\nabla \varepsilon_\gamma = O(\varepsilon_\gamma / L_\varepsilon) \quad (3.1-32)$$

Logo

$$\nabla \langle y_\gamma y_\gamma \rangle : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma = O\left[\left(\frac{r_o^2}{L_\varepsilon L_{cl}}\right) \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma\right] \quad (3.1-33)$$

Para que este termo seja desprezível em relação a  $\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma$ , a seguinte condição restritiva específica deve ser satisfeita:

$$\left(\frac{r_o^2}{L_\varepsilon L_{cl}}\right) \ll 1 \quad (3.1-34)$$

Se a condição imposta na Equação (3.1-34) for satisfeita, a Equação (3.1-28) pode ser simplificada, tornando-se:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\gamma \left( \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right) \right] - k a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} \quad (3.1-35)$$

Continuando a busca do objetivo principal, que é escrever a equação governante do problema em função da variável concentração média intrínseca,  $\langle C_A \rangle^\gamma$ , deve-se tratar de forma adequada o termo de reação, pois neste aparece a concentração média na interface sólido-líquido,  $\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}$ .

A concentração média na área foi definida anteriormente como:

$$\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} C_A dA \quad (3.1-36)$$



Novamente, faz-se necessário que seja aplicada a decomposição espacial da concentração pontual, dada pela Equação (3.1-20).

Sabe-se também que na maioria dos problemas práticos de difusão de fluidos em materiais porosos, o desvio espacial da concentração é bastante pequeno em comparação à concentração média intrínseca na fase fluida, fato que será avaliado posteriormente.

Desta forma, tem-se

$$\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \left( \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{x+y_\gamma} + \tilde{C}_A \Big|_{x+y_\gamma} \right) dA = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{x+y_\gamma} dA \quad (3.1-37)$$

Realizando uma expansão em série de Taylor do termo  $\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{x+y_\gamma}$ , em torno do centróide, e substituindo na Equação (3.1-37), obtém-se a expressão:

$$\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} = \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x + \langle y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x + \frac{1}{2} \langle y_\gamma y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x + \dots \quad (3.1-38)$$

Avaliando-se a ordem de grandeza de cada termo da série, sabendo-se que:

$$\langle y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} \ll r_o \quad \ell_\gamma \ll r_o \quad (3.1-39)$$

$$\nabla \langle C_A \rangle^\gamma = O\left(\langle C_A \rangle^\gamma / L_c\right) \quad (3.1-40a)$$

$$\langle y_\gamma y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} = O(r_o^2) \quad (3.1-40b)$$

$$\nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma = O\left(\langle C_A \rangle^\gamma / L_c L_{cl}\right) \quad (3.1-40c)$$

a concentração média na área pode ser representada por:

$$\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} = \langle C_A \rangle^\gamma + O\left[\left(\frac{r_o}{L_c}\right) \langle C_A \rangle^\gamma\right] + O\left[\left(\frac{r_o^2}{L_{cl} L_c}\right) \langle C_A \rangle^\gamma\right] + \dots \quad (3.1-41)$$

Então impondo-se as seguintes condições restritivas específicas:

$$\left(\frac{r_o}{L_c}\right) \ll 1 \quad \text{e} \quad \left(\frac{r_o^2}{L_{c1}L_c}\right) \ll 1 \quad (3.1-42)$$

é possível expressar a taxa de reação em termos da concentração média intrínseca, transformando a Equação (3.1-35) em

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\gamma \left( \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \tilde{C}_A dA \right) \right] - k a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma \quad (3.1-43)$$

O último problema a ser enfrentado é a determinação do desvio espacial da concentração,  $\tilde{C}_A$ . Nesta metodologia, esta etapa é denominada de Problema de Fechamento.

Para tanto é necessário obter a equação diferencial governante para o desvio espacial da concentração.

Sabe-se que

$$\tilde{C}_A = C_A - \langle C_A \rangle^\gamma \quad (3.1-44)$$

A equação diferencial governante para concentração pontual da espécie química  $A$  no biofilme,  $C_A$ , e suas condições de contorno são dadas pelas Equações (3.1-1) a (3.1-4)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A), \quad \text{na fase } \gamma \quad (3.1-45)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_A = k C_A, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-46)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_A = \mathcal{F}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (3.1-47)$$

$$\text{C.I} \quad C_A = \mathcal{G}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-48)$$

A equação diferencial governante para a concentração média intrínseca,  $\langle C_A \rangle^\gamma$ , é dada pela Equação (3.1-43), que manuseada adequadamente, pode ser escrita por

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left( \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \right) + \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot \left( \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \right) + \\
& + \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \tilde{C}_A dA \right] - \varepsilon_\gamma^{-1} k a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma
\end{aligned} \quad (3.1-49)$$

Subtraindo-se a Equação (3.1-49) da Equação (3.1-45), é possível obter a equação governante para o desvio espacial da concentração.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \tilde{C}_A}{\partial t} = & \nabla \cdot \left( \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A \right) - \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot \left( \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \right) - \\
& - \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \tilde{C}_A dA \right] + \varepsilon_\gamma^{-1} k a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma
\end{aligned} \quad (3.1-50)$$

Da mesma forma, utiliza-se a Equação (3.1-44) para obter a condição inicial e as condições de contorno em termos do desvio espacial da concentração:

$$\begin{aligned}
\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A - k \tilde{C}_A = \\
= \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + k \langle C_A \rangle^\gamma, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa}
\end{aligned} \quad (3.1-51)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{H}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (3.1-52)$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{I}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-53)$$

Nota-se que as fontes geradoras do campo de  $\tilde{C}_A$  no conjunto de Equações (3.1-50) à (3.1-53) são os termos fontes, ou seja, os termos não homogêneos  $\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma$  e  $k \langle C_A \rangle^\gamma$  e  $\mathcal{H}(r, t)$  e  $\mathcal{I}(r)$ .

O processo de simplificação inicia pelo termo não-local da Equação (3.1-50), através de uma estimativa da sua ordem de grandeza.

Sabendo-se

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA = O\left(a_v|_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A\right), \quad \text{sendo } a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{A_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\sigma} \quad (3.1-54)$$

e, com base na Equação (3.1-54), estima-se o termo não local como:

$$\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right] = O\left( \frac{\varepsilon_\gamma^{-1} a_v|_{\gamma\kappa} \mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_A}{L} \right) \quad (3.1-55)$$

É razoável estimar que a ordem de grandeza da área interfacial por unidade de volume é dada por (Whitaker, 1999):

$$a_v|_{\gamma\kappa} = O(\ell_\gamma^{-1}) \quad (3.1-56)$$

Assim, a Equação (3.1-55) pode ser escrita como

$$\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right] = O\left( \frac{\varepsilon_\gamma^{-1} \mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_A}{\ell_\gamma L} \right) \quad (3.1-57)$$

Fazendo a estimativa da ordem de grandeza do termo difusivo presente na Equação (3.1-50), tem-se:

$$\nabla \cdot \left( \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A \right) = O\left( \frac{\mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_A}{\ell_\gamma^2} \right) \quad (3.1-58)$$

É conveniente salientar que o desvio espacial da concentração,  $\tilde{C}_A$ , é muito pequeno, e a sua variação ocorre no comprimento de escala  $\ell_\gamma$ . Assim o comprimento característico associado com  $\tilde{C}_A$  é  $\ell_\gamma$ .

Comparando-se as Equações (3.1-57) e (3.1-58), pode-se concluir que

$$\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right] \ll \nabla \cdot \left( \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A \right) \quad (3.1-59)$$

Outra simplificação pode ser feita ao se considerar que o Problema de Fechamento pode ser tratado como quasi-estacionário, desde que a seguinte condição restritiva específica seja imposta (Quintard e Whitaker, 1993)

$$\frac{\mathcal{D}_\gamma t^*}{\ell_\gamma^2} \gg 1 \quad (3.1-60)$$

onde  $t^*$  é o tempo característico do processo. Com a condição de estado quasi-estacionário, o Problema de Fechamento pode ser expresso da seguinte maneira:

$$0 = \nabla \cdot \left( \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A \right) - \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot \left( \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \right) + \varepsilon_\gamma^{-1} k a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma \quad (3.1-61)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A - k \tilde{C}_A = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + k \langle C_A \rangle^\gamma \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-62)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{H}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (3.1-63)$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{I}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-64)$$

Nota-se que nas duas Equações (3.1-61) e (3.1-62) aparecem respectivamente os termos fontes de volume e fontes de superfície, envolvendo  $\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma$  e  $k \langle C_A \rangle^\gamma$ . Faz-se então uma estimativa da contribuição de cada fonte no campo de  $\tilde{C}_A$ . Para tanto avalia-se a ordem de grandeza de cada termo das equações. Desta forma tem-se que a contribuição dos termos fontes de volume no campo de  $\tilde{C}_A$  é

$$\tilde{C}_A \Big|_{\text{No Volume}} = O \left[ \left( \frac{\ell_\gamma}{L_e} \right) \ell_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma, \quad \ell_\gamma^2 \left( \frac{a_v|_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \langle C_A \rangle^\gamma \right] \quad (3.1-65)$$

e a contribuição dos termos fontes de superfície é:

$$\tilde{C}_A \Big|_{Na\ Superficie} = O \left\{ \frac{\ell_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma}{\left[ 1 + O \left( \frac{k \ell_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma} \right) \right]}, \frac{\frac{k \ell_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma} \langle C_A \rangle^\gamma}{\left[ 1 + O \left( \frac{k \ell_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma} \right) \right]} \right\} \quad (3.1-66)$$

Sabendo-se que, para a maioria dos problemas práticos,

$$\frac{k \ell_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma} \ll 1 \quad (3.1-67)$$

tem-se que a contribuição do termo fonte envolvendo  $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma$  no volume é muito menor que a contribuição do termo fonte envolvendo este mesmo parâmetro na superfície; logo este termo pode ser descartado da Equação (3.1-61). Com relação aos termos fontes envolvendo  $k \langle C_A \rangle^\gamma$  nada pode ser dito, fazendo que estas duas fontes permaneçam nas Equações (3.1-61) e (3.1-62).

De posse das informações sobre a contribuição dos termos geradores do campo de  $\tilde{C}_A$ , dada pela Equação (3.1-66) e da estimativa da ordem de grandeza de  $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma$ , dada pela Equação (3.1-40a), tem-se:

$$\tilde{C}_A \Big|_{Na\ Superficie} = O \left[ \frac{\ell_\gamma}{L_c} \langle C_A \rangle^\gamma \right] + O \left[ \frac{k \ell_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma} \langle C_A \rangle^\gamma \right] \quad (3.1-68)$$

Isto leva à conclusão, com base na Equação (3.1-67) e  $\ell_\gamma \ll L_c$ , que  $\tilde{C}_A$  é muito menor comparativamente a  $\langle C_A \rangle^\gamma$ . Isto foi utilizado anteriormente, mas neste momento fica comprovado. Baseado nisto pode-se desprezar o termo  $k \tilde{C}_A$ , relativamente a  $k \langle C_A \rangle^\gamma$ . Assim o Problema Fechamento para o desvio espacial da concentração da espécie química  $A$ ,  $\tilde{C}_A$ , pode ser escrito como:

$$\nabla^2 \tilde{C}_A = - \left( \frac{a_v|_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \langle C_A \rangle^\gamma \quad (3.1-69)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + k \langle C_A \rangle^\gamma, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-70)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{H}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_e \quad (3.1-71)$$

As expansões em série de Taylor para os termos  $\langle C_A \rangle^\gamma$  e  $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma$  são dadas a seguir:

$$\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} = \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (3.1-72)$$

$$\nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} = \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (3.1-73)$$

onde  $\mathbf{x}$  representa o centróide do volume de controle mostrado na Figura 3.2, e  $\mathbf{y}_\gamma$  corresponde ao vetor localização dos diversos pontos na fase  $\gamma$  relativo ao centróide. Sabe-se que  $\mathbf{y}_\gamma$  é da ordem de magnitude do raio do volume de controle da microescala ( $r_o$ ), e  $L_c$  e  $L_{c1}$  são os comprimentos característicos associados com a concentração média intrínseca e com o seu gradiente, respectivamente.

Então as Equações (3.1-69) e (3.1-70) podem ser escritas como:

$$\nabla^2 \tilde{C}_A = - \left( \frac{a_v|_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + O \left\{ \left( \frac{a_v|_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \left[ \left( \frac{r_o}{L_c} \right) \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \right] \right\} \quad (3.1-74)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_A &= \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left[ \left( \frac{r_o}{L_{c1}} \right) \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \right] + \\ &+ \left( \frac{k}{\mathcal{D}_\gamma} \right) \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + O \left[ \left( \frac{kr_o}{\mathcal{D}_\gamma L_c} \right) \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \right], \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \end{aligned} \quad (3.1-75)$$

Logo, impondo-se as seguintes condições restritivas específicas:  $\frac{r_o}{L_{c1}} \ll 1$  e  $\frac{r_o}{L_c} \ll 1$ ,

pode-se expressar o Problema de Fechamento da seguinte forma:

$$\nabla^2 \tilde{C}_A = - \left( \frac{a_v|_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x \quad (3.1-76)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_A = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x + \left( \frac{k}{\mathcal{D}_\gamma} \right) \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-77)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_A(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-78)$$

A condição de contorno 2 (C.C.2), dada pela Equação (3.1-71), foi removida do Problema de Fechamento estudado, substituindo-se pela condição de periodicidade, a qual estabelece que o modelo é periódico espacialmente. Esta hipótese implica em uma repetição no desvio espacial da concentração em um raio  $(\mathbf{r})$  e um raio  $(\mathbf{r} + \ell_i)$ .

Utilizando-se o princípio da superposição, propõe-se uma solução em função dos termos fontes da seguinte forma:

$$\tilde{C}_A = \mathbf{b} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x + s \left( \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x \right) + \psi \quad (3.1-79)$$

onde  $\mathbf{b}$  é um vetor e  $s$  e  $\psi$  são funções escalares, denominados de variáveis de fechamento. Para determiná-las, propõem-se os seguintes problemas:

### **Problema I**

$$\nabla^2 \mathbf{b} = 0 \quad (3.1-80a)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-80b)$$

$$\text{Periodicidade} : \mathbf{b}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-80c)$$

### **Problema II**

$$\nabla^2 s = - \left( \frac{a_v|_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \quad (3.1-81a)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s = \left( \frac{k}{\mathcal{D}_\gamma} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-81b)$$

$$\text{Periodicidade} : s(\mathbf{r} + \ell_i) = s(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-81c)$$



**Problema III**

$$\nabla^2 \psi = 0 \quad (3.1-82a)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi = 0, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-82b)$$

$$\text{Periodicidade} \quad : \psi(\mathbf{r} + \ell_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-82c)$$

A solução da Equação (3.1-82) é  $\psi$  igual a uma constante e prova-se que  $\psi=0$  (Quintard e Whitaker, 1993a).

Resolvendo-se os problemas I e II, obtém-se a solução para  $\tilde{C}_A$  substituindo-se a Equação (3.1-79) na Equação (3.1-43), obtém-se a forma fechada da equação diferencial governante para  $\langle C_A \rangle^Y$ .

Os termos  $\langle C_A \rangle^Y$  e  $\nabla \langle C_A \rangle^Y$  podem ser removidos da integral, por serem estes avaliados no centróide. Assim, a Equação (3.1-43) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_Y \frac{\partial \langle C_A \rangle^Y}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_Y \mathcal{D}_Y \left[ \nabla \langle C_A \rangle^Y + \left( \frac{1}{V_Y} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} b dA \right) \cdot \nabla \langle C_A \rangle^Y \right] \right\} + \\ + \nabla \cdot \left[ \left( \frac{\varepsilon_Y \mathcal{D}_Y}{V_Y} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s dA \right) \langle C_A \rangle^Y \right] - k a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^Y \end{aligned} \quad (3.1-83)$$

O tensor difusividade efetiva é definido pela Equação (3.1-84),

$$\mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_Y \left( \mathbf{I} + \frac{1}{V_Y} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} b dA \right) \quad (3.1-84)$$

e o vetor  $\mathbf{u}$  adimensional, associado com reação de biodegradação da espécie química no biofilme, é expresso pela Equação (3.1-85).

$$\mathbf{u} = \frac{1}{V_Y} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left( \frac{\mathcal{D}_Y s}{k} \right) dA \quad (3.1-85)$$

Assim, a Equação (3.1-83) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \right) + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\gamma \mathbf{u} k \langle C_A \rangle^\gamma \right) - a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle^\gamma \quad (3.1-86)$$

O segundo termo do lado direito da Equação (3.1-86) representa o transporte convectivo gerado pela reação heterogênea. Buscando saber a contribuição do segundo termo da Equação (3.1-86), faz-se uma avaliação deste diante do termo de reação. Assim estima-se a ordem de grandeza do vetor adimensional  $\mathbf{u}$ . Sabendo-se que

$$\left( \frac{\mathcal{D}_\gamma s}{k} \right) = O(\ell_\gamma) \quad (3.1-87)$$

tem-se que

$$\mathbf{u} = O(1) \quad (3.1-88)$$

Então,

$$\nabla \cdot \left( \varepsilon_\gamma \mathbf{u} k \langle C_A \rangle^\gamma \right) = O \left( \frac{\varepsilon_\gamma k \langle C_A \rangle^\gamma}{L} \right) \quad (3.1-89)$$

$$a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle^\gamma = O \left( \frac{k \langle C_A \rangle^\gamma}{\ell_\gamma} \right) \quad (3.1-90)$$

Comparando-se a ordem destes dois termos dados nas Equações (3.1-89) e (3.1-90), conclui-se que

$$\nabla \cdot \left( \varepsilon_\gamma \mathbf{u} k \langle C_A \rangle^\gamma \right) \ll \left( a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle^\gamma \right) \quad (3.1-91)$$

Ryan (1983) demonstrou que este termo que envolve o vetor  $\mathbf{u}$  é igual a zero, para células unitárias simétricas.

Portanto, a equação na forma fechada do modelo que envolve o transporte de massa e reação no interior do biofilme, escrita em termos da concentração média intrínseca, é dada por:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \right) - \left( a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle^\gamma \right) \quad (3.1-92)$$

### 3.2 FORMULAÇÃO DA MACROESCALA

Nesta seção é obtido o modelo matemático para descrever a transferência de massa dentro do reator com biopartículas. Diferentemente da seção anterior, tem-se o processo de transferência de massa ocorrendo nas duas fases.

O sistema é constituído de duas fases distintas: a fase sólida - biopartículas (suporte revestido com o biofilme) e a fase líquida. Portanto é necessário ter-se equações que descrevam as duas fases representadas na Figura 3.3.

A fase sólida, denominada de fase  $\sigma$ , é descrita pela Equação (3.1-92) obtida na Seção 3.1, a qual tem seus parâmetros efetivos definidos em termos dos parâmetros da microescala e da estrutura do biofilme.

Na fase líquida, denominada de fase  $\beta$ , a equação de transporte da espécie química de interesse é dada pelos termos de acúmulo, convecção, difusão e por um termo de reação, devido ao consumo da espécie química por parte dos microrganismos suspensos na fase líquida.

Como na seção anterior, é considerado que a concentração de microrganismos é constante na fase líquida e a cinética de reação é de primeira ordem em relação à espécie química de interesse. No Apêndice A, é apresentado o modelo para cinética de Michaelis-Menten.

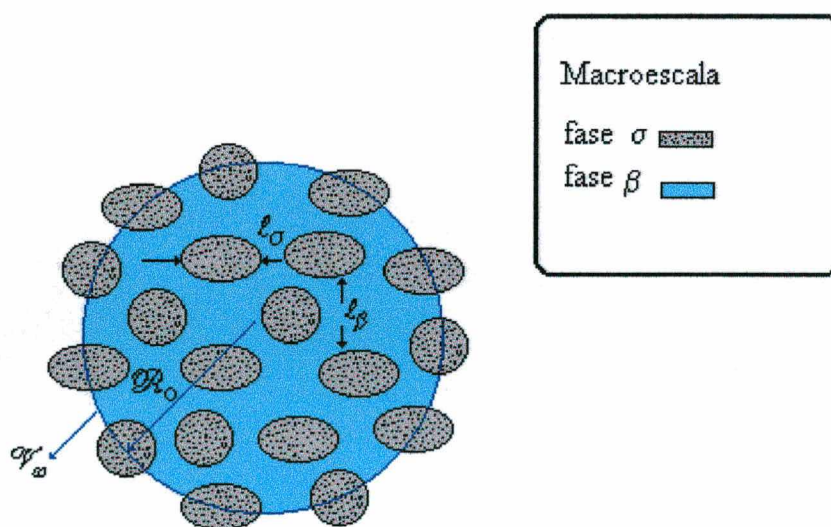


Figura 3.3 Volume de controle referente à macroescala

As equações governantes em ambas as fases, e as condições de contorno e iniciais, são apresentadas a seguir:

Fase Líquida

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) - k_\beta C_{A\beta}, \quad \text{na fase } \beta \quad (3.2-1)$$

Fase Sólida

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{D}^{eff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma}) - (a_v|_{\gamma\kappa} k C_{A\sigma}), \quad \text{na fase } \sigma \quad (3.2-2)$$

$$\text{C.C.1} \quad C_{A\beta} = C_{A\sigma}, \quad \text{na interface } \beta-\sigma \quad (3.2-3)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla C_{A\sigma} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{D}^{eff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma}, \quad \text{na interface } \beta-\sigma \quad (3.2-4)$$

$$\text{C.C.3} \quad C_{A\beta} = \mathcal{F}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.2-5)$$

$$\text{C.C.4} \quad C_{A\sigma} = \mathcal{G}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.2-6)$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{A\beta} = \mathcal{H}(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (3.2-7)$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{A\sigma} = \mathcal{I}(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (3.2-8)$$

onde  $C_{A\beta}$  e  $C_{A\sigma}$  são as concentrações pontuais nas fases  $\beta$  e  $\sigma$  respectivamente. É conveniente salientar que a concentração média intrínseca encontrada na formulação da microescala,  $\langle C_c \rangle^\gamma$ , passa a ser igual a uma concentração pontual na fase  $\sigma$ ; esta igualdade é estabelecida pela Equação (3.2-9).

$$\langle C_A \rangle^\gamma = C_{A\sigma} \quad (3.2-9)$$

As condições de contorno dadas pelas Equações (3.2-3) e (3.2-4) garantem a continuidade da concentração e do fluxo de matéria na interface  $\beta$ - $\sigma$ , o que permite tratar o sistema como contínuo.

Na descrição do transporte de matéria, é utilizado o vetor unitário  $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ , o qual aponta da fase  $\beta$  para a fase  $\sigma$ . Por convenção será usado, no desenvolvimento da formulação, que  $\mathbf{n}_{\sigma\beta} = -\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ .

Da mesma forma como se procede para a formulação da microescala, deve-se buscar uma equação para a concentração média para ambas as fases; para tanto, obtém-se a forma média no volume da Equação (3.2-1), através de

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\beta} \frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} dV + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\beta} \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) dV = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\beta} \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) dV - \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\beta} k_\beta C_{A\beta} dV \quad \text{na fase } \beta \quad (3.2-10)$$

onde  $\mathcal{V}_\omega$  representa o volume de controle na macroescala, e corresponde a somatória do volume da fase  $\beta$  e a fase sólida  $\sigma$ :

$$\mathcal{V}_\omega = V_\beta + V_\sigma \quad (3.2-11)$$

Assim, a Equação (3.2-10) pode ser escrita como:

$$\left\langle \frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) \right\rangle = \left\langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) \right\rangle - \left\langle k_\beta C_{A\beta} \right\rangle \quad (3.2-12)$$

A concentração média superficial se relaciona com a concentração média intrínseca através da seguinte expressão:

$$\langle C_{A\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad \text{onde } \varepsilon_\beta = \frac{V_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \quad (3.2-13)$$

De forma análoga ao procedimento adotado na formulação da microescala, o primeiro termo torna-se:

$$\left\langle \frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle}{\partial t} = \frac{\partial [\varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta]}{\partial t} = \frac{\varepsilon_\beta \partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} \quad (3.2-14)$$

A fase  $\sigma$  é rígida e portanto,  $\varepsilon_\beta$  é independente do tempo.

Aplicando ao segundo termo o Teorema da Média Espacial, tem-se

$$\langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} dA \quad (3.2-15)$$

Como a fase  $\sigma$  é tratada como um sólido rígido e a difusão domina na fase  $\sigma$ , tem-se que  $\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta = 0$ . Assim, a Equação (3.2-15) pode ser escrita como

$$\langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle \quad (3.2-16)$$

Ao terceiro termo é aplicado o mesmo desenvolvimento aplicado ao termo difusivo da formulação da microescala. Fazendo-se uso da decomposição espacial proposta por Gray (1975), para a concentração pontual

$$C_{A\beta} = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{A\beta} \quad (3.2-17)$$

e considerando que a difusividade na fase líquida ( $\mathcal{D}_\beta$ ) é constante, tem-se:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \langle (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) \rangle &= \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\beta \left( \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) \right] + \\ &\quad + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA \end{aligned} \quad (3.2-18)$$

É importante lembrar que o resultado dado pela equação acima requer que sejam impostas as seguintes restrições:

$$\frac{\ell_\beta}{\mathcal{R}_b} \ll 1, \quad \frac{\mathcal{R}_b^2}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}} \ll 1 \quad (3.2-19)$$

O termo de reação é desenvolvido da seguinte forma:

$$\langle k_\beta C_{A\beta} \rangle = k_\beta \langle C_{A\beta} \rangle = k_\beta \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.2-20)$$

pois a constante cinética é admitida ser constante no volume de controle  $V_\beta$ .

Substituindo-se na Equação (3.2-12) os termos obtidos nas Equações (3.2-14), (3.2-16), (3.2-18) e (3.2-20) tem-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\beta \left( \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) \right] + \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - k_\beta \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \end{aligned} \quad (3.2-21)$$

Na Equação (3.2-21), o termo de transporte convectivo continua em função de velocidade e concentração pontual. Utilizando-se a decomposição espacial, pode-se escrever que

$$C_{A\beta} = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{A\beta}, \quad \mathbf{v}_{A\beta} = \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \quad (3.2-22)$$

e o termo convectivo pode ser reescrita como:

$$\langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \left\langle \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \right\rangle \quad (3.2-23)$$

$$\langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle \quad (3.2-24)$$

O uso das expressões:

$$\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle = 0, \quad \langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle = 0 \quad (3.2-25)$$

leva à seguinte equação para o termo de transporte convectivo

$$\langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle \quad (3.2-26)$$

Substituindo na Equação (2.3-21) a equação para a fase líquida torna-se:

$$\begin{aligned}
& \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) = \\
& = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\beta \left( \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) \right] + \\
& \quad + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - k_\beta \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle
\end{aligned} \tag{3.2-27}$$

Para a fase sólida, tem-se a seguinte equação para a concentração pontual:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma} \right) - \left( a_v|_{\gamma\kappa} k C_{A\sigma} \right) \tag{3.2-28}$$

Aplicando o mesmo procedimento adotado para a fase líquida, a equação para a fase sólida é escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \left( \varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) \right] + \\
& + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \left[ \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma} \right] dA - a_v|_{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma
\end{aligned} \tag{3.2-29}$$

Para a obtenção da Equação (3-2-29), foram utilizadas as seguintes relações:

$$\langle C_{A\sigma} \rangle = \varepsilon_\sigma \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \quad \text{onde} \quad \varepsilon_\sigma = \frac{V_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \tag{3.2-30}$$

e,

$$C_{A\sigma} = \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{A\sigma}, \tag{3.2-31}$$

O modelo de uma equação está baseado na hipótese de que o processo de transferência de massa possa ser caracterizado por uma única concentração. Esta hipótese é válida quando o sistema está no estado de equilíbrio mássico local, sendo este estabelecido por uma igualdade



entre as concentrações da espécie em ambas as fases. Portanto, quando a hipótese de equilíbrio mássico local é válida, tem-se que

$$\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.2-32)$$

Quando esta situação é validada, as Equações (3.2-27) e (3.2-29) podem ser somadas para obter um modelo de uma única equação. Desta forma os termos de fluxo interfacial são eliminados, utilizando-se a condição de contorno dada pela Equação (3.2-4) e pelas definições:

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \quad ; \quad A_{\beta\sigma} = A_{\sigma\beta} \quad (3.2-33)$$

A concentração média espacial é dada por:

$$\{C_A\} = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{V}_\omega} C_A dV = \varepsilon_\sigma \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.2-34)$$

Com base nesta definição, tendo-se a condição de equilíbrio mássico local, pode-se escrever a seguinte igualdade:

$$\{C_A\} = \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.2-35)$$

Desta forma, a equação que descreve o transporte de massa com reação química dentro de um reator com biofilme, quando é válida a hipótese equilíbrio mássico local, é dada pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) = \nabla \cdot \left[ \left( \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) \cdot \nabla \{C_A\} + \right. \\ & \left. + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right] - \\ & - a_v|_{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma \{C_A\} - k_\beta \varepsilon_\beta \{C_A\} - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle \end{aligned} \quad (3.2-36)$$

Para que a equação anterior seja escrita na sua forma final, ou seja, todos os termos escritos em função de  $\{C_A\}$ , é preciso desenvolver o Problema de Fechamento para  $\tilde{C}_{A\beta}$  e  $\tilde{C}_{A\sigma}$ . Será posteriormente demonstrado, que os desvios espaciais da concentração, nas fases  $\beta$  e  $\sigma$ , podem ser expressos como:

$$\tilde{C}_{A\beta} = \mathbf{b}_{A\beta} \cdot \nabla \{C_A\} \quad (3.2-37)$$

$$\tilde{C}_{A\sigma} = \mathbf{b}_{A\sigma} \cdot \nabla \{C_A\} \quad (3.2-38)$$

onde  $\mathbf{b}_{A\beta}$  e  $\mathbf{b}_{A\sigma}$  são variáveis conhecidas como Variáveis de Fechamento. Portanto o modelo de uma única equação, para convecção-difusão-reação em um reator com biofilme é dada por:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_A\}) - \\ - (a_v|_{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma + k_\beta \varepsilon_\beta) \{C_A\} \end{aligned} \quad (3.2-39)$$

onde

$$\mathbf{D}^* = \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} + \mathbf{D} \quad (3.2-40)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} = (\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}) + \\ + \frac{\mathcal{D}_\beta \mathbf{I}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{A\sigma} dA \end{aligned} \quad (3.2-41)$$

e

$$\mathbf{D} = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.2-42)$$

As variáveis  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma}$  e  $\mathbf{D}^*$  representam o tensor dispersão hidrodinâmico, tensor difusividade efetiva para o sistema  $\beta$ - $\sigma$  e o tensor dispersão total, respectivamente.

A fim de estabelecer as restrições associadas com a condição de equilíbrio mássico local, as concentrações médias intrínsecas são escritas em termos da concentração média espacial e de um desvio do estado de equilíbrio, da seguinte forma:

$$\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \{C_A\} + \hat{C}_{A\sigma} \quad ; \quad \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \{C_A\} + \hat{C}_{A\beta} \quad (3.2-43)$$

onde os termos  $\hat{C}_{c\sigma}$  e  $\hat{C}_{c\beta}$  estão relacionados com os desvios do estado de equilíbrio da concentração média espacial, nas fases  $\sigma$  e  $\beta$ , respectivamente. A condição de equilíbrio mássico local, descrita pela Equação (3.2-35), é satisfeita quando os termos  $\hat{C}_{c\sigma}$  e  $\hat{C}_{c\beta}$  são iguais a zero.

Substituindo-se a Equação (3.2-43) nas Equações (3.2-27) e (3.2-29) e somando-se as duas, é obtida a seguinte equação:

$$\begin{aligned}
 & (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) = \nabla \cdot \left[ \left( \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) \cdot \nabla \{C_A\} \right] + \\
 & + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \Bigg] - \\
 & - a_v|_{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma \{C_A\} - k_\beta \varepsilon_\beta \{C_A\} - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - \\
 & - \left[ \varepsilon_\beta \frac{\partial \hat{C}_{A\beta}}{\partial t} + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \hat{C}_{A\sigma}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \hat{C}_{A\beta} \right) - \right. \\
 & \left. - \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \nabla \hat{C}_{A\beta} \right) - \nabla \cdot \left( \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \hat{C}_{A\sigma} \right) + \varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma\kappa} k \hat{C}_{A\sigma} + \varepsilon_\beta k_\beta \hat{C}_{A\beta} \right]
 \end{aligned} \tag{3.2-44}$$

A equação acima se iguala à Equação (3.2-36) quando os últimos sete termos desta equação são negligenciados.

Portanto, é necessário estabelecer em que condições isto pode ocorrer. A Equação (3.2-44) é reescrita em função da concentração média espacial e da diferença entre as concentrações médias intrínsecas de cada fase.

Utilizando as Equações (3.2-34) e (3.2-43) é possível expressar os desvios do estado de equilíbrio,  $\hat{C}_{A\sigma}$  e  $\hat{C}_{A\beta}$ , da seguinte forma:

$$\varepsilon_\beta \hat{C}_{A\beta} = -\varepsilon_\sigma \hat{C}_{A\sigma} = \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \left[ \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right] \tag{3.2-45}$$

Substituindo-se a Equação (3.2-45) na Equação (3.2-44), é obtida a Equação (3.2-46).

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \nabla \cdot \left[ (\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}) \cdot \nabla \{C_A\} + \right. \\
& \left. + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right] - \\
& - a_v|_{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma \{C_A\} - k_\beta \varepsilon_\beta \{C_A\} - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - \\
& - \left\{ \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma (1 - \varepsilon_\gamma) \frac{\partial}{\partial t} \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] - \right. \\
& - \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \left( \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) \cdot \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] + \\
& \left. + \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \left( k_\beta - a_v|_{\gamma\kappa} k \right) \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right\} \quad (3.2-46)
\end{aligned}$$

Desta forma, os últimos quatro termos podem ser negligenciados quando as seguintes condições restritivas são impostas:

Condições restritivas para o equilíbrio mássico local

$$\text{I. } \left[ \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma (1 - \varepsilon_\gamma) \frac{\partial}{\partial t} \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] \ll \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} \cdot \nabla \{C_A\} \right] \quad (3.2-47)$$

$$\text{II. } \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] \ll \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} \cdot \nabla \{C_A\} \right] \quad (3.2-48)$$

$$\text{III. } \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \left( \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) \cdot \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] \ll \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} \cdot \nabla \{C_A\} \right] \quad (3.2-49)$$

$$\text{IV. } \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \left( k_\beta - a_v|_{\gamma\kappa} k \right) \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \ll \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} \cdot \nabla \{C_A\} \right] \quad (3.2-50)$$

Torna-se necessário agora avaliar a ordem de grandeza dos termos envolvidos nas restrições dadas pelas Equações (3.2-47) a (3.2-50). A seguir são apresentadas as estimativas

dos termos que envolvem a diferença da concentração, em ambas as fases,  $\left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma\right)$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = O \left[ \frac{\Delta \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{t^*} \right] \quad (3.2-51)$$

$$\nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = O \left[ \frac{\Delta \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\mathcal{L}_\Delta} \right] \quad (3.2-52)$$

$$\nabla^2 \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = O \left[ \frac{\Delta \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\mathcal{L}_\Delta \mathcal{L}_{\Delta 1}} \right] \quad (3.2-53)$$

Nas equações acima,  $t^*$  é o tempo característico do processo,  $\mathcal{L}_\Delta$  e  $\mathcal{L}_{\Delta 1}$  são os comprimentos característicos associados com a da diferença entre as concentrações médias intrínsecas em ambas as fases e com a sua derivada, respectivamente.

É conveniente mencionar que a ordem de grandeza da variação da diferença entre as concentrações médias intrínsecas é aproximadamente igual à ordem de grandeza da diferença entre as concentrações médias intrínsecas. Desta forma as Equações (3.2-51) a (3.2-53) podem ser escritas da seguinte maneira:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = O \left[ \frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{t^*} \right] \quad (3.2-54)$$

$$\nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = O \left[ \frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\mathcal{L}_\Delta} \right] \quad (3.2-55)$$

$$\nabla^2 \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = O \left[ \frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\mathcal{L}_\Delta \mathcal{L}_{\Delta 1}} \right] \quad (3.2-56)$$

Da mesma forma é avaliada a ordem de grandeza do termo do lado direito das Equações (3.2-47) a (3.2-50).

$$\nabla \{C_A\} = O \left[ \frac{\Delta \{C_A\}}{\mathcal{L}_C} \right] \quad (3.2-57)$$

$$\nabla^2 \{C_A\} = O \left[ \frac{\Delta \{C_A\}}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}} \right] \quad (3.2-58)$$

Nas Equações (3.2-57) e (3.2-58),  $\mathcal{L}_C$  e  $\mathcal{L}_{C1}$ , são os comprimentos característicos associados com a concentração média espacial da espécie de interesse e sua derivada, respectivamente.

Assumindo que os comprimentos característicos associados com a diferença das concentrações médias intrínsecas são aproximadamente iguais aos comprimentos característicos associados com a concentração média espacial e que sejam iguais a L, as condições restritivas dadas pelas Equações (3.2 -47) a (3.2 -50) podem ser escritas da seguinte forma:

$$\text{I. } \left\{ \frac{\varepsilon_\sigma (1 - \varepsilon_\gamma) \mathcal{L}^2}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} t^*} \left[ \frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\Delta \{C_A\}} \right] \right\} \ll 1 \quad (3.2-59)$$

$$\text{II. } \left\{ \frac{\varepsilon_\sigma \langle v_\beta \rangle^\beta \mathcal{L}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma}} \left[ \frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\Delta \{C_A\}} \right] \right\} \ll 1 \quad (3.2-60)$$

$$\text{III. } \left\{ \frac{\varepsilon_\sigma \left( \mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \right)}{\text{Deff}|_{\beta\sigma}} \left[ \frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\Delta \{C_A\}} \right] \right\} \ll 1 \quad (3.2-61)$$

$$\text{IV} \left\{ \frac{\varepsilon_\sigma (k_\beta - a_v|_{\gamma\kappa} k) \mathcal{L}^2}{\text{Deff}|_{\beta\sigma}} \left[ \frac{(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)}{\Delta\{C_A\}} \right] \right\} \ll 1 \quad (3.2-62)$$

Com o objetivo de extrair as condições restritivas específicas a partir destas condições restritivas, é necessário desenvolver uma estimativa da diferença entre as concentrações médias intrínsecas em ambas as fases. A forma mais adequada para estimá-la está baseada na equação diferencial governante. Para escrever a equação diferencial governante para a diferença entre estas concentrações, é feito o seguinte procedimento:

Retomando-se as Equações (3.2-27) e (3.2-29), correspondentes às fases fluida e sólida respectivamente, e ignorando a variação de  $\varepsilon_\beta$  e  $\varepsilon_\sigma$ . Pode-se escrever que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\beta \left( \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) \right] + \\ + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - k_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle \end{aligned} \quad (3.2-63)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \left( \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) \right] + \\ + \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma} dA - a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.2-64)$$

Subtraindo-se a Equação (3.2-64) da Equação (3.2-63), é obtida a Equação (3.2-65).

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} - \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) = \\
& = \nabla \cdot \left( \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \right. \\
& \quad \left. + \frac{\mathcal{D}_\beta \varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA - \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) + \\
& \quad + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma} dA \\
& \quad - k_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle
\end{aligned} \tag{3.2-65}$$

Buscando obter uma equação envolvendo apenas  $\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)$  e  $\{C_A\}$ ,

lança-se mão de algumas definições aplicadas anteriormente:

$$\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \{C_A\} + \hat{C}_{A\sigma} \tag{3.2-66}$$

$$\langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \{C_A\} + \hat{C}_{A\beta} \tag{3.2-67}$$

$$\varepsilon_\beta \hat{C}_{A\beta} = -\varepsilon_\sigma \hat{C}_{A\sigma} = \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \left[ \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right] \tag{3.2-68}$$

e, avaliando-se termo a termo para melhor compreensão, tem-se:

$$\text{i. } \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} - \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = (1 - \varepsilon_\gamma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + (\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma) \frac{\partial \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\partial t} \tag{3.2-69}$$

$$\text{ii. } \nabla \cdot \left( \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) = \nabla \cdot \left( \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) + \varepsilon_\sigma \nabla \cdot \left( \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right) \tag{3.2-70}$$



$$\begin{aligned}
\text{iii.} \quad & \nabla \cdot \left( \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = \\
& = \nabla \cdot \left( \left( \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) \cdot \nabla \{C_A\} + \mathcal{D}_{\beta\sigma} \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right)
\end{aligned} \tag{3.2-71}$$

$$\text{onde} \quad \mathcal{D}_{\beta\sigma} \mathbf{I} = \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \tag{3.2-72}$$

iv. É possível observar que a outra parcela do termo difusivo da Equação (3.2-65), está escrita em termos do desvio espacial da concentração da espécie de interesse de ambas as fases. Será visto posteriormente que os desvios em ambas as fases podem ser aproximados pela seguinte equação

$$\tilde{C}_{A\beta} = \mathbf{b}_{A\beta} \cdot \nabla \{C_A\}; \quad \tilde{C}_{A\sigma} = \mathbf{b}_{A\sigma} \cdot \nabla \{C_A\} \tag{3.2-73}$$

$$\tilde{C}_{A\beta} = \tilde{C}_{A\sigma}, \text{ na interface } \beta\text{-}\sigma \tag{3.2-74}$$

Assim, pode-se escrever que:

$$\begin{aligned}
& \nabla \cdot \left( \frac{\mathcal{D}_\beta \varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA - \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) = \\
& = \nabla \cdot \left( \frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{A\beta} \cdot \nabla \{C_A\} dA \right)
\end{aligned} \tag{3.2-75}$$

v. O fluxo mássico interfacial é expresso conforme Quintard e Whitaker (1993), pela Equação (3.2-76):

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA = -a_v|_{\beta\sigma} h \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \tag{3.2-76}$$

onde  $a_v|_{\beta\sigma}$  (área interfacial por unidade de volume) é a área superficial da interface  $A_{\beta\sigma}$  e o termo  $h$  é o coeficiente global de transferência de massa.

Portanto o termo  $v$  torna-se:

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma} dA = \\
 & = \frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA = -(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1} a_v|_{\beta\sigma} h \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)
 \end{aligned} \tag{3.2-77}$$

$$\begin{aligned}
 \text{vi.} \quad & -k_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \\
 & = -(k_\beta - a_v|_{\gamma\kappa} k) \{C_A\} - (\varepsilon_\sigma k_\beta + \varepsilon_\beta a_v|_{\gamma\kappa} k) \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)
 \end{aligned} \tag{3.2-78}$$

vii.  $\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle$ : este termo é desprezível, fato que será demonstrado quando da solução do Problema de Fechamento.

Substituindo os termos e agrupando de forma conveniente, a Equação (3.2-65) torna-se

$$\begin{aligned}
 & (\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma) \frac{\partial}{\partial t} \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varepsilon_\sigma \nabla \cdot \left( \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right) - \\
 & - \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_{\beta\sigma} \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] + (\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1} a_v|_{\beta\sigma} h \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \\
 & + (\varepsilon_\sigma k_\beta + \varepsilon_\beta a_v|_{\gamma\kappa} k) \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = \\
 & = -(1 - \varepsilon_\gamma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} - \nabla \cdot \left( \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) + \nabla \cdot \left[ \left( \mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) (\mathbf{I} + \mathbf{C}_{\beta\sigma}) \cdot \nabla \{C_A\} \right] - \\
 & - (k_\beta - a_v|_{\gamma\kappa} k) \{C_A\}
 \end{aligned} \tag{3.2-79}$$

onde  $\mathbf{C}_{\beta\sigma}$  é o tensor geométrico, o qual é definido pela Equação (3.2-80)

$$C_{\beta\sigma} = \frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{(\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa}) \mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\beta\sigma} b_{A\beta} dA \quad (3.2-80)$$

A Equação (3.2-79) está escrita em termos da diferença da concentração média intrínseca em ambas as fases, e da concentração média espacial da espécie de interesse, sendo possível, neste ponto, realizar uma estimativa da ordem de grandeza do termo:

$\left[ \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) / \Delta \{C_A\} \right]$ , a partir das estimativas da ordem de grandeza dos termos envolvidos, apresentadas a seguir:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = O \left[ \frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{t^*} \right] \quad (3.2-81)$$

$$\nabla^2 \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = O \left[ \frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}} \right] \quad (3.2-82)$$

Avaliando-se a ordem de grandeza do conjunto dos termos do lado esquerdo da Equação (3.2-79), tem-se:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma) \frac{\partial}{\partial t} \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varepsilon_\sigma \nabla \cdot \left( \langle v_\beta \rangle^\beta \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right) - \\ & - \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_{\beta\sigma} \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] + (\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1} a_v|_{\beta\sigma} h \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \\ & + (\varepsilon_\sigma k_\beta + \varepsilon_\beta a_v|_{\gamma\kappa} k) \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = \\ & \left\{ O \left[ \frac{(\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma)}{t^*} \right] + O \left[ \frac{\varepsilon_\sigma \langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{L}_C} \right] + \right. \\ & \left. + O \left[ \frac{\mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}} \right] + O \left[ \frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma} \right] + O \left[ \varepsilon_\sigma k_\beta + \varepsilon_\beta a_v|_{\gamma\kappa} k \right] \right\} \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \quad (3.2-83) \end{aligned}$$

De forma semelhante, é avaliada a ordem de grandeza dos termos que envolvem a concentração média espacial da espécie química de interesse:

$$\frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} = O \left[ \frac{\Delta \{C_A\}}{t^*} \right] \quad (3.2-84)$$

$$\nabla^2 \{C_A\} = O \left[ \frac{\Delta \{C_A\}}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}} \right] \quad (3.2-85)$$

A ordem de grandeza do conjunto dos termos do lado direito da Equação (3.2-79) é avaliada a seguir:

$$\begin{aligned} & - (1 - \varepsilon_\gamma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} - \nabla \cdot \left( \langle v_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) + \\ & + \nabla \cdot \left[ \left( \mathcal{D}_\beta - \mathcal{D}_\sigma \right) (I + C_{\beta\sigma}) \cdot \nabla \{C_A\} \right] - \left( k_\beta - a_v|_{\gamma\kappa} k \right) \{C_A\} = \\ & = \left\{ O \left[ \frac{(1 - \varepsilon_\gamma)}{t^*} \right] + O \left[ \frac{\langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{L}_C} \right] + O \left[ \frac{(\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa})(1 + C_{\beta\sigma})}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}} \right] + O \left[ k_\beta - a_v|_{\gamma\kappa} k \right] \right\} \Delta \{C_A\} \end{aligned} \quad (3.2-86)$$

Igualando-se as Equações (3.2-83) e (3.2-86), obtém-se:

$$\begin{aligned} & \frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\Delta \{C_A\}} = \\ & = \left\{ \frac{O \left[ \frac{(1 - \varepsilon_\gamma)}{t^*} \right] + O \left[ \frac{\langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{L}_C} \right] + O \left[ \frac{(\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa})(1 + C_{\beta\sigma})}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}} \right] + O \left[ k_\beta - a_v|_{\gamma\kappa} k \right]}{O \left[ \frac{(\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma)}{t^*} \right] + O \left[ \frac{\varepsilon_\sigma \langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{L}_C} \right] + O \left[ \frac{\mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}} \right] + O \left[ \frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma} \right] + O \left[ \varepsilon_\sigma k_\beta + \varepsilon_\beta a_v|_{\gamma\kappa} k \right]} \right\} \end{aligned} \quad (3.2-87)$$

Os comprimentos característicos  $\mathcal{L}_C$  e  $\mathcal{L}_{C1}$ , podem ser aproximados a um comprimento característico  $\mathcal{L}$ , que corresponde ao diâmetro do reator. Para que se possa avançar no sentido de obter uma estimativa da relação  $\left[ \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) / \Delta \{C_A\} \right]$ , é definido uma nova variável:

$$\ell_{\beta\sigma}^2 = \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{a_v|_{\beta\sigma} h} \quad (3.2-88)$$

o que permite rearranjar a Equação (3.2-87), da seguinte forma:

$$\frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\Delta \{C_A\}} = O \left( \frac{\ell_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}} \right)^2 \cdot \left\{ \frac{O \left[ \frac{(1 - \varepsilon_\gamma) \mathcal{L}^2}{i^* \mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + O \left[ \frac{\langle v_\beta \rangle^\beta \mathcal{L}}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + O \left[ \frac{(\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa})(1 + C_{\beta\sigma})}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + O \left[ \frac{(k_\beta - a_v|_{\gamma\kappa} k) \mathcal{L}^2}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right]}{1 + O \left[ \left( \frac{\ell_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}} \right)^2 \right] + O \left[ \frac{\ell_{\beta\sigma}^2 \varepsilon_\sigma \langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{D}_{\beta\sigma} \mathcal{L}} \right] + O \left[ \frac{\ell_{\beta\sigma}^2 (\varepsilon_\sigma k_\beta + \varepsilon_\beta a_v|_{\gamma\kappa} k)}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + O \left[ \frac{\ell_{\beta\sigma}^2 (\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma)}{\mathcal{D}_{\beta\sigma} i^*} \right]} \right\} \quad (3.2-89)$$

Seguindo o desenvolvimento feito por Whitaker (1999) e fazendo analogia para o problema de transferência de massa, para muitos sistemas, é possível simplificar a Equação (3.2-89) pela seguinte expressão:

$$\frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\Delta \{C_A\}} = O \left( \frac{\ell_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}} \right)^2 \ll 1 \quad (3.2-90)$$

Segundo Wood e Whitaker (1998), este tipo de simplificação tem sido testada para o caso de condução de calor transiente e, neste caso, tem apresentado uma razoável aproximação. Ao usar esta estimativa nas restrições dadas pelas Equações (3.2-59) a (3.2-62) pode-se obter as condições restritivas específicas do processo:

$$\text{I. } \left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma}^2 (1 - \varepsilon_{\gamma}) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} t^* a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (3.2-91)$$

$$\text{II. } \left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma}^2 \langle v_{\beta} \rangle^{\beta} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h \mathcal{L}} \right\} \ll 1 \quad (3.2-92)$$

$$\text{III. } \left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma}^2 (\mathcal{D}_{\beta} - \varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa}) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h \mathcal{L}^2} \right\} \ll 1 \quad (3.2-93)$$

$$\text{IV. } \left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma}^2 (k_{\beta} - a_v|_{\gamma\kappa} k) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (3.2-94)$$

Se as condições restritivas específicas, dadas pelas Equações (3.2-91) à (3.2-94) não forem satisfeitas, o uso do modelo de duas equações torna-se necessário.

### 3.2.1 PROBLEMA DE FECHAMENTO

Para que a Equação (3.2-36) seja escrita na sua forma final, ou seja, Equação (3.2-29), onde todos os termos estão escritos em função de  $\{C_A\}$ , é necessário desenvolver o Problema de Fechamento para determinar  $\tilde{C}_{A\beta}$  e  $\tilde{C}_{A\sigma}$ . Isto é feito obtendo-se uma equação do transporte para  $\tilde{C}_{A\beta}$  e  $\tilde{C}_{A\sigma}$  e resolvendo-as sobre uma região local representativa.

A definição do desvio espacial da concentração da fase líquida,  $\tilde{C}_{A\beta}$ , e do desvio da velocidade, é dada por

$$\tilde{C}_{A\beta} = C_{A\beta} - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta, \quad \mathbf{v}_\beta = \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \quad (3.2-95)$$

Portanto a equação para o desvio espacial da concentração é obtida subtraindo a equação da concentração média, da equação da concentração pontual:

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) - k_\beta C_{A\beta} \quad (3.2-96)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) + \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta = \\ & = \nabla \cdot \left( \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) + \left( \varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) \cdot \nabla \varepsilon_\beta + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] - \\ & \quad - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - k_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.2-97) \end{aligned}$$

Subtraindo-se a Equação (3.2-97) da Equação (3.2-96), é obtida a Equação (3.2-98), que é a equação governante para  $\tilde{C}_{A\beta}$ .

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \tilde{C}_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot \left[ \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} - \left( \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) \right] - \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta = \\
& = \nabla \cdot \left( \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} \right) - \left( \varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) \cdot \nabla \varepsilon_\beta - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] + \\
& + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - k_\beta \tilde{C}_{A\beta} \quad (3.2-98)
\end{aligned}$$

Para uma melhor compreensão, é desenvolvido termo a termo buscando simplificar ao máximo esta equação.

i. O segundo termo do lado esquerdo da Equação (3.2-98) é rearranjado, utilizando as definições dadas pela Equação (3.2-95), da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \left( C_{A\beta} \mathbf{v}_\beta - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) &= (\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta) \tilde{C}_{A\beta} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \\
&+ \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\beta \quad (3.2-99)
\end{aligned}$$

Da equação de conservação da massa, é estabelecido que

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta = 0 \quad (3.2-100)$$

Assim, pode-se escrever que:

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\beta = - \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \quad (3.2-101 \text{ a})$$

e

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = - \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta \quad (3.2-101 \text{ b})$$

Portanto,

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta \quad (3.2-101 \text{ c})$$



A Equação (3.2-99) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left( C_{A\beta} \mathbf{v}_\beta - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) &= \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \\ &+ \varepsilon_\beta^{-1} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta \end{aligned} \quad (3.2-102)$$

*ii.* O penúltimo termo da Equação (3.2-98) descreve o fluxo mássico da espécie de interesse da fase fluida para a fase sólida, na interface  $A_{\beta-\sigma}$ . A seguir é feita uma avaliação desse termo, sendo que o procedimento adotado é igual ao utilizado na microescala quando da solução do problema da presença de uma concentração média intrínseca dentro da integral de área  $A_{\gamma-\kappa}$  - Equações (3.1-22) a (3.1-34)

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA &= \varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \left[ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta dA + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA \right] = \\ &= -\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \nabla \varepsilon_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA \end{aligned} \quad (3.2-103)$$

*iii.* Com relação ao termo difusivo não local, é verificada a sua contribuição frente ao termo difusivo. Para tanto, é avaliada a ordem de grandeza de cada um destes termos :

- termo difusivo não local

$$\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] = O \left( \frac{\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \tilde{C}_{A\beta} a_v|_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}} \right) \quad (3.2-104)$$

onde,

$$a_v|_{\beta\sigma} = O(\ell_\beta^{-1}) \quad (3.2-105)$$

Portanto,

$$\varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] = O \left( \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1} \mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{A\beta}}{\ell_{\beta} \mathcal{L}} \right) \quad (3.2-106)$$

• termo difusivo

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{A\beta}) = O \left( \frac{\mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{A\beta}}{\delta_{\beta}^2} \right) \quad (3.2-107)$$

onde  $\delta_{\beta}$  representa o comprimento de escala associado com  $\tilde{C}_A$  e quando o processo é puramente difusivo, tem-se:

$$\delta_{\beta} = \ell_{\beta} \quad (3.2-108)$$

Portanto,

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{A\beta}) = O \left( \frac{\mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{A\beta}}{\ell_{\beta}^2} \right) \quad (3.2-109)$$

Realizando-se uma comparação da ordem de grandeza do termo difusivo não local, e do termo difusivo é possível verificar que:

$$\varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] \ll \nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{A\beta}) \quad (3.2-110)$$

Desta forma o termo difusivo não local pode ser desprezado frente ao termo difusivo.

*iv.* Para o termo dispersivo, deve-se estabelecer quando este termo é desprezível com relação ao termo difusivo, ou seja, quando

$$\nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \tilde{C}_{A\beta} \rangle \ll \nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{A\beta}) \quad (3.2-111)$$

Comparando-se a ordem de grandeza dos termos dispersivo e difusivo tem-se:

$$O\left(\frac{\langle v_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{A\beta}}{\mathcal{L}}\right) \ll O\left(\frac{\mathcal{D}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{\delta_\beta^2}\right) \quad (3.2-112)$$

Então, a condição restritiva específica para que o termo dispersivo possa ser negligenciado, comparativamente ao termo difusivo, é

$$Pe \ll \frac{\ell_\beta \mathcal{L}}{\delta_\beta^2} \quad (3.2-113)$$

onde  $Pe = \frac{\langle v_\beta \rangle^\beta \ell_\beta}{\mathcal{D}_\beta}$

Portanto, satisfeitas todas as condições restritivas impostas, a Equação (3.2-98) pode ser simplificada e torna-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_{A\beta}}{\partial t} + v_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{v}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \\ - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA - k_\beta \tilde{C}_{A\beta} \end{aligned} \quad (3.2-114)$$

O Problema de Fechamento para  $\tilde{C}_{A\beta}$  será quasi-estacionário, se o termo difusivo for muito maior que o termo de acúmulo, ou seja, se a desigualdade enunciada na Equação (3.2-115) for satisfeita:

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) \gg \frac{\partial \tilde{C}_{A\beta}}{\partial t} \quad (3.2-115)$$

o que estabelece a seguinte condição restritiva específica.

$$\frac{\mathcal{D}_\beta t^*}{\ell_\beta^2} \gg 1, \text{ problema quasi-estacionário} \quad (3.2-116)$$

Portanto a equação governante para o  $\tilde{C}_{A\beta}$  é dada por:

$$\nu_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\nu}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA - k_\beta \tilde{C}_{A\beta} \quad (3.2-117)$$

Para obter a equação governante para  $\tilde{C}_{A\sigma}$ , é seguido o procedimento análogo ao da equação para  $\tilde{C}_{A\beta}$ . Subtraindo-se a Equação (3.2-29) da Equação (3.2-2) obtém-se a Equação (3.2-118)

$$\nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} k \tilde{C}_{A\sigma} \quad (3.2-118)$$

Escrevendo as condições de contorno dadas pelas Equações (3.2-3) e (3.2-4) em função de  $\tilde{C}_{A\beta}$  e  $\tilde{C}_{A\sigma}$ , o Problema de Fechamento torna-se:

$$\nu_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\nu}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA - k_\beta \tilde{C}_{A\beta} \quad (3.2-119)$$

$$\text{C.C.1} \quad \tilde{C}_{A\beta} = \tilde{C}_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-120)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} &= \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} + \\ &+ \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-121)$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} k \tilde{C}_{A\sigma} \quad (3.2-122)$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{A\beta} = f(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.2-123)$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{A\sigma} = g(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.2-124)$$

Quando o equilíbrio mássico é válido, e se tem o modelo de uma única equação, o Problema de Fechamento deve ser escrito em termos da concentração média espacial e não em função das concentrações médias intrínsecas em cada fase. Para isto as condições de contorno são reescritas:

$$\text{C.C.1} \quad \tilde{C}_{A\beta} = \tilde{C}_{A\sigma} - \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \quad (3.2-125)$$

C.C.2

$$\begin{aligned} -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} = & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \left( \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) \cdot \nabla \{C_A\} \\ & + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta\sigma} \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-126)$$

onde o termo  $\mathcal{D}_{\beta\sigma}$  é a difusividade mista definida pela Equação (3.2-72).

Desta forma, se o equilíbrio mássico local é válido, as condições contorno passam a ser escritas apenas em função de  $\tilde{C}_{A\beta}$ ,  $\tilde{C}_{A\sigma}$  e  $\{C_A\}$ . E, para que o equilíbrio mássico seja válido ao nível do fechamento, é requerido que as seguintes condições restritivas sejam satisfeitas.

$$\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \ll \tilde{C}_{A\beta}, \tilde{C}_{A\sigma} \quad (3.2-127)$$

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta\sigma} \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \ll \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \left( \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) \cdot \nabla \{C_A\} \quad (3.2-128)$$

A fim de estabelecer as condições restritivas específicas, é feita uma avaliação da ordem de grandeza dos termos da Equação (3.2-128), estabelecendo que:

$$\frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\Delta \{C_A\}} \ll \frac{\left( \mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right)}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \quad (3.2-129)$$

Utilizando o resultado obtido na Equação (3.2-90), é possível perceber que a restrição dada pela Equação (3.2-128) é satisfeita quando

$$\left(\frac{\ell_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}}\right)^2 \ll \frac{(\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa})}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \quad (3.2-130)$$

Logo se a condição restritiva específica dada pela Equação (3.2-130) for satisfeita, a condição de contorno dada pela Equação (3.2-126) pode ser simplificada, tornando-se:

C.C.2

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} - \mathcal{D}_\beta \mathbf{I}) \cdot \nabla \{C_A\} \quad (3.2-131)$$

Para determinar as condições restritivas específicas associadas à condição restritiva dada pela Equação (3.2-127), lança-se mão da Equação (3.2-131) e de que, no equilíbrio mássico local, tem-se:

$$\tilde{C}_{A\beta} = O(\tilde{C}_{A\sigma}) \quad (3.2-132)$$

É possível estabelecer que:

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} = \varphi \left[ \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} - \mathcal{D}_\beta \mathbf{I}) \cdot \nabla \{C_A\} \right] \quad (3.2-133)$$

$$\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \nabla \tilde{C}_{A\sigma} = (1 - \varphi) \left[ \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} - \mathcal{D}_\beta \mathbf{I}) \cdot \nabla \{C_A\} \right] \quad (3.2-134)$$

Uma estimativa da ordem de grandeza do desvio espacial da concentração nas fases fluida e sólida da macroescala, é feita a seguir:

$$\tilde{C}_{A\beta} = O \left[ \theta \ell_\beta \left( \frac{\varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} - \mathcal{D}_\beta}{\mathcal{D}_\beta} \right) \nabla \{C_A\} \right] \quad (3.2-135)$$

$$\tilde{C}_{A\sigma} = O \left[ (1 - \theta) \ell_\sigma \left( \frac{\varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} - \mathcal{D}_\beta}{\varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa}} \right) \nabla \{C_A\} \right] \quad (3.2-136)$$

Utilizando a Equação (3.2-132), é possível obter uma estimativa da ordem de grandeza da fração  $\theta$ .

$$\theta = O \left[ \frac{\ell_{\sigma} / (\varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa})}{\frac{\ell_{\beta}}{\mathcal{D}_{\beta}} + \frac{\ell_{\sigma}}{\varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa}}} \right] \quad (3.2-137)$$

Logo, substituindo nas estimativas dadas pelas Equações (3.2-135) e (3.2-136) a estimativa de  $\theta$ , é possível obter a ordem de grandeza do desvio espacial da concentração em ambas as fases.

$$\tilde{C}_{A\beta}, \tilde{C}_{A\sigma} = O \left[ \frac{\ell_{\beta} \ell_{\sigma} (\varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa} - \mathcal{D}_{\beta})}{\ell_{\sigma} \mathcal{D}_{\beta} + \ell_{\beta} \varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa}} \nabla \{C_A\} \right] \quad (3.2-138)$$

O desvio da concentração em ambas as fases será zero, se as condições a seguir forem satisfeitas:

- A porosidade na fase fluida e sólida é igual a zero ( $\varepsilon_{\beta}, \varepsilon_{\sigma} \cong 0$ ).
- As difusividades são aproximadamente iguais ( $\mathcal{D}_{\beta} \cong \varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa}$ ).
- A concentração média espacial  $\{C_A\}$  é constante, o que implica que o termo  $\nabla \{C_A\}$  é nulo.

Portanto a condição restritiva dada na Equação (3.2-127), após avaliar a ordem de grandeza dos termos, é dada por:

$$\frac{(\langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma})}{\Delta \{C_A\}} \ll \left[ \frac{\ell_{\beta} \ell_{\sigma} (\varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa} - \mathcal{D}_{\beta})}{\mathcal{L} (\ell_{\sigma} \mathcal{D}_{\beta} + \ell_{\beta} \varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa})} \right] \quad (3.2-139)$$

Utilizando o resultado obtido na Equação (3.2-90), é possível perceber que a restrição dada pela Equação (3.2-127) é satisfeita quando

$$\left( \frac{\ell_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}} \right)^2 \ll \left[ \frac{\ell_{\beta} \ell_{\sigma} (\varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa} - \mathcal{D}_{\beta})}{\mathcal{L} (\ell_{\sigma} \mathcal{D}_{\beta} + \ell_{\beta} \varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa})} \right] \quad (3.2-140)$$

Desta forma, quando o equilíbrio mássico é válido, as Condições de Contorno 1 e 2 são escritas da seguinte forma:

$$\text{C.C.1} \quad \tilde{C}_{A\beta} = \tilde{C}_{A\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-141)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} = & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} + \\ & + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}) \cdot \nabla \{C_A\}, \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-142)$$

Outro problema a ser revolidado é que o segundo termo da Equação (3.2-119) está escrito em termos da concentração média intrínseca. Para superá-lo, é feito o seguinte desenvolvimento:

$$\tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \{C_A\} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \hat{C}_{A\beta} \quad (3.2-143)$$

e

$$\tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \{C_A\} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \varepsilon_\sigma \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \quad (3.2-144)$$

Substituindo-se o resultado obtido em (3.2-144) na Equação (3.2-119) é obtida a Equação (3.2-145).

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \{C_A\} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \varepsilon_\sigma \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = \\ = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA - k_\beta \tilde{C}_{A\beta} \end{aligned} \quad (3.2-145)$$

Quando o equilíbrio mássico local é válido, a seguinte condição restritiva tem que ser satisfeita:

$$\tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \varepsilon_\sigma \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \ll \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) \quad (3.2-146)$$

Para determinar a condição restritiva específica associada a esta condição restritiva, é feita uma avaliação da ordem de grandeza de ambos os termos, obtendo-se:

$$O \left( \frac{\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \varepsilon_\sigma \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\mathcal{L}} \right) \ll O \left( \frac{\mathcal{D}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{\delta_\beta^2} \right) \quad (3.2-147)$$



Utilizando a Equação (3.2-138), é possível estabelecer a seguinte condição restritiva específica:

$$Pe \varepsilon_\sigma \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) << \frac{\ell_\beta \mathcal{L}}{\delta_\beta^2} \left( \frac{\ell_\beta \ell_\sigma (\varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} - \mathcal{D}_\beta)}{\ell_\sigma \mathcal{D}_\beta + \ell_\beta \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa}} \right) \nabla \{C_A\} \quad (3.2-148a)$$

$$Pe \varepsilon_\sigma \left( \frac{\ell_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}} \right)^2 << \frac{\ell_\beta \mathcal{L}}{\delta_\beta^2} \left( \frac{\ell_\beta \ell_\sigma (\varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} - \mathcal{D}_\beta)}{\ell_\sigma \mathcal{D}_\beta + \ell_\beta \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa}} \right) \mathcal{L} \quad (3.2-148b)$$

É necessário determinar o desvio da concentração da espécie química de interesse em uma região representativa. É assumida a condição de periodicidade, que estabelece que o modelo é periódico espacialmente, ou seja, ocorre uma repetição no desvio espacial da concentração em ambas as fases em um raio ( $\mathbf{r}$ ), e um raio ( $\mathbf{r} + \ell_i$ ). Desta forma, as condições de contorno 3 e 4 podem ser substituídas por uma condição de periodicidade na variável desvio da concentração em ambas as fases, o que permite que o Problema de Fechamento seja dado pelo seguinte conjunto de equações, lembrando sempre, desde que as condições restritivas específicas sejam observadas a fim de que a hipótese de equilíbrio mássico local seja válida:

#### PROBLEMA DE FECHAMENTO LOCAL

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \{C_A\} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA - k_\beta \tilde{C}_{A\beta} \quad (3.2-149)$$

$$\text{C.C.1} \quad \tilde{C}_{A\beta} = \tilde{C}_{A\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-150)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} &= -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} + \\ &+ \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa}) \cdot \nabla \{C_A\}|_x, \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-151)$$

$$\varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \nabla^2 \tilde{C}_{A\sigma} = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} k \tilde{C}_{A\sigma} \quad (3.2-152)$$

$$\text{Periodicidade: } \tilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r}), \quad \tilde{C}_{A\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_{A\sigma}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-153)$$

## VARIÁVEIS DE FECHAMENTO

Como os termos fontes no Problema de Fechamento são proporcionais ao gradiente da concentração média espacial, pode-se escrever que

$$\tilde{C}_{A\beta} = \mathbf{b}_{A\beta} \cdot \nabla \{C_A\} + \varphi \quad (3.2-154)$$

$$\tilde{C}_{A\sigma} = \mathbf{b}_{A\sigma} \cdot \nabla \{C_A\} + \varpi \quad (3.2-155)$$

onde  $\mathbf{b}_{A\beta}$ ,  $\mathbf{b}_{A\sigma}$ ,  $\varphi$  e  $\varpi$  são as Variáveis de Fechamento para ambas as fases.

Substituindo-se as Equações (3.2-154) e (3.2-155) nas Equações (3.2-149) a (3.2-153), são obtidas as seguintes equações:

$$\tilde{v}_\beta + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{A\beta} = \mathcal{D}_\beta \nabla^2 \mathbf{b}_{A\beta} - \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \mathbf{b}_{A\beta} dA - k_\beta \mathbf{b}_{A\beta} \quad (3.2-156)$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{b}_{A\beta} = \mathbf{b}_{A\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-157)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \mathbf{b}_{A\beta} = & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \nabla \mathbf{b}_{A\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \left( \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right), \\ & \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-158) \end{aligned}$$

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{A\sigma} = \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_{A\sigma} dA + \frac{a_v|_{\gamma\kappa} k \mathbf{b}_{A\sigma}}{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}} \quad (3.2-159)$$

$$\text{Periodicidade :} \quad \left. \begin{aligned} \mathbf{b}_{A\beta}(\mathbf{r} + \ell_i) &= \mathbf{b}_{A\beta}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{b}_{A\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) &= \mathbf{b}_{A\sigma}(\mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-160)$$

Portanto, ao substituir na Equação (3.2-36), as Equações (3.2-154) e (3.2-155), com  $\varphi$  e  $\varpi$  constantes e iguais a zero, tem-se:

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \\
& = \nabla \cdot \left[ (\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}) \cdot \nabla \{C_A\} + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{A\beta} \cdot \nabla \{C_A\} dA + \right. \\
& \quad \left. + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{A\sigma} \cdot \nabla \{C_A\} dA \right] - \\
& \quad - a_v|_{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma \{C_A\} - k_\beta \varepsilon_\beta \{C_A\} - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} \rangle
\end{aligned} \tag{3.2-161}$$

Da Condição de Contorno 1 do Problema de Fechamento Local, tem-se:

$$\mathbf{b}_{A\beta} = \mathbf{b}_{A\sigma} = \mathbf{b} \tag{3.2-162a}$$

Portanto, a Equação (3.2-161) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \\
& = \nabla \cdot \left[ (\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}) \cdot \nabla \{C_A\} + \frac{\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b} \cdot \nabla \{C_A\} dA \right] - \\
& \quad - a_v|_{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma \{C_A\} - k_\beta \varepsilon_\beta \{C_A\} - \nabla \cdot (\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b} \rangle \cdot \nabla \{C_A\})
\end{aligned} \tag{3.2-163}$$

a qual fornece a Equação (3.2-39)

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_A\}) - \\
& \quad - (a_v|_{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma + k_\beta \varepsilon_\beta) \{C_A\}
\end{aligned} \tag{3.2-164}$$

onde  $\mathbf{D}^*$  é o tensor dispersão total definido por:

$$\mathbf{D}^* = \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} + \mathbf{D} \quad (3.2-165)$$

e  $\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma}$  é o tensor difusividade efetiva definido por:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} = & \left( \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) + \\ & + \frac{\mathcal{D}_\beta \mathbf{I}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{A\sigma} dA \end{aligned} \quad (3.2-166)$$

e  $\mathbf{D}$  é o tensor dispersão hidrodinâmica definido por:

$$\mathbf{D} = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.2-167)$$

### 3.3 CONDIÇÕES DE CONTORNO

Neste momento, são apresentadas as condições iniciais e de contorno pertinentes às equações diferenciais da modelagem matemática.

Quanto às condições iniciais, considera-se o biofilme já estabelecido e em fase estacionária e o leito está isento de qualquer espécie química  $A$  no início da operação, tem-se

$$t = 0 \quad (0 < z < L_R) \quad C_A = 0 \quad (3.3-1)$$

Quanto às condições de contorno, para a direção  $z$ , aplica-se as seguintes condições de contorno de *Danckwerts*:

$$z = 0 \quad (t > 0) \\ \langle v_\beta \rangle C_A|_{z=0} = \langle v_\beta \rangle C_{A,o} \quad (3.3-2)$$

$$z = L_R \quad (t > 0)$$

Na saída do leito, a concentração da espécie química  $A$  é constante, não há mais gradiente de concentração desta espécie; assim:

$$\left. \frac{\partial(C_A)}{\partial z} \right|_{z=L_R} = 0 \quad (3.3-3)$$

Para a direção radial, as condições de contorno utilizadas são as seguintes:

$$r = 0 \quad (t > 0)$$

É considerada a condição de simetria para a concentração da espécie química  $A$  na posição de  $r=0$ ; logo:

$$\left. \frac{\partial(C_A)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.3-4)$$

$$r = r_R (t > 0)$$

Na parede lateral aplica-se a condição de contorno de parede impermeável, expressa matematicamente como

$$\left. \frac{\partial(C_A)}{\partial r} \right|_{r=r_R} = 0 \quad (3.3-5)$$

Como a finalidade de facilitar a leitura e a compreensão da totalidade do Capítulo III, apresenta-se na Tabela 3.1, um resumo do modelo de uma única equação com as respectivas condições de contorno e as restrições envolvidas.

Tabela 3.2-1 - Equação final do modelo de uma única equação, condições de contorno e as restrições envolvidas.

Equação(3.2-164)		$\left( \varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \right) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) = \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_A\} \right) -$ $- \left( a_v _{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma + k_\beta \varepsilon_\beta \right) \{C_A\}$
Condição inicial	$t = 0$ $(0 < z < L_R)$	$C_A = 0$
Condições de contorno para direção z	$z = 0 (t > 0)$	$\langle v_\beta \rangle C_A _{z=0} = \langle v_\beta \rangle C_{A,o}$
	$z = L_R (t > 0)$	$\left. \frac{\partial(C_A)}{\partial z} \right _{z=L_R} = 0$

Condições de contorno para direção $r$	$r = 0 \ (t > 0)$	$\left. \frac{\partial(C_A)}{\partial r} \right _{r=0} = 0$
	$r = r_R \ (t > 0)$	$\left. \frac{\partial(C_A)}{\partial r} \right _{r=r_R} = 0$
Condições restrições específicas da macroescala		$\left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (1 - \varepsilon_\gamma) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff} _{\beta\sigma} t^* a_v _{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1$
		$\left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 \langle v_\beta \rangle^\beta \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff} _{\beta\sigma} a_v _{\beta\sigma} h \mathcal{L}} \right\} \ll 1$
		$\left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff} _{\gamma\kappa}) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff} _{\beta\sigma} a_v _{\beta\sigma} h \mathcal{L}^2} \right\} \ll 1$
		$\left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (k_\beta - a_v _{\gamma\kappa} k) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff} _{\beta\sigma} a_v _{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1$

Apresentada a proposta de modelo de uma única equação para descrever a transferência de massa com reação bioquímica no processo de biodegradação de efluentes líquidos em reatores com biofilme, o capítulo seguinte tratará da resolução numérica dessa equação.

## CAPÍTULO IV

### PROCEDIMENTO NUMÉRICO

Neste capítulo é apresentada a equação diferencial governante escrita, em um primeiro momento, em coordenadas cilíndricas e, após transformada para o sistema de coordenadas generalizadas.

A obtenção das equações algébricas aproximadas, utilizando-se o Método Volumes Finitos, também é objeto deste capítulo.

#### 4.1 EQUAÇÃO GOVERNANTE

A equação diferencial que governa o problema de transferência de massa multicomponente, com reação bioquímica de primeira ordem em um biorreator com biofilme é dada por:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_A\}) - \\ - (a_v|_{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma + k_\beta \varepsilon_\beta) \{C_A\} \end{aligned} \quad (4.1-1)$$

A Equação (4.1-1), escrita em coordenadas cilíndricas, torna-se:



$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \\
& + \varepsilon_\beta \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \langle v_\beta \rangle_r^\beta \{C_A\} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \langle v_\beta \rangle_\theta^\beta \{C_A\} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \langle v_\beta \rangle_z^\beta \{C_A\} \right) \right] = \\
& = \varepsilon_\beta \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_{ra}^* r \frac{\partial}{\partial r} \{C_A\} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( D_{\theta a}^* \frac{\partial}{\partial \theta} \{C_A\} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{za}^* \frac{\partial}{\partial z} \{C_A\} \right) \right] - \\
& - \left( a_v|_{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma + k_\beta \varepsilon_\beta \right) \{C_A\} \quad (4.1-2)
\end{aligned}$$

Considerando simetria com relação a direção  $\theta$ , a equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \varepsilon_\beta \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \langle v_\beta \rangle_r^\beta \{C_A\} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \langle v_\beta \rangle_z^\beta \{C_A\} \right) \right] = \\
& = \varepsilon_\beta \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_{ra}^* r \frac{\partial}{\partial r} \{C_A\} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{za}^* \frac{\partial}{\partial z} \{C_A\} \right) \right] - \left( a_v|_{\gamma\kappa} k \varepsilon_\sigma + k_\beta \varepsilon_\beta \right) \{C_A\} \quad (4.1-3)
\end{aligned}$$

#### 4.1.1 TRANSFORMAÇÃO DA EQUAÇÃO GOVERNANTE PARA O SISTEMA DE COORDENADAS GENERALIZADAS

Mesmo sendo o reator uma geometria normalmente regular, possível de ser resolvido em coordenadas cilíndricas, optou-se pela transformação da equação de coordenadas cilíndricas para o sistema de coordenadas generalizadas, as quais se adaptam às fronteiras do domínio, porque isto proporciona maior flexibilidade à formulação, tornando-a mais genérica.

Para melhor manipulação das variáveis, a Equação (4.1-3) é reescrita da seguinte forma:

$$A' \frac{\partial(\phi)}{\partial t} + B' \frac{\partial(E)}{\partial z} + B' \frac{1}{r} \frac{\partial(rF)}{\partial r} = B' \frac{\partial(R)}{\partial z} + B' \frac{1}{r} \frac{\partial(rT)}{\partial r} + S^\phi \quad (4.1-4)$$

onde  $\phi$  é um escalar genérico que representa a concentração da espécie química  $A$ . As demais variáveis são dadas por

$$E = \langle v_\beta \rangle_z^\beta \{C_A\} \quad (4.1-5)$$

$$F = \langle v_\beta \rangle_r^\beta \{C_A\} \quad (4.1-6)$$

$$R = D_{za}^* \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \quad (4.1-7)$$

$$T = D_{ra}^* \frac{\partial \{C_A\}}{\partial r} \quad (4.1-8)$$

$$S^\phi = -(a_v|_{\gamma_K} k\varepsilon_\sigma + k_\beta \varepsilon_\beta) \{C_A\} \quad (4.1-9)$$

$$A' = \varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \quad (4.1-10)$$

$$B' = \varepsilon_\beta \quad (4.1-11)$$

As equações de transformação que relacionam o sistema de coordenadas cilíndricas com o sistema de coordenadas generalizadas são:

$$\xi = \xi(z, r) \quad \eta = \eta(z, r) \quad (4.1-12)$$

Esta transformação é obtida utilizando-se a regra da cadeia. Assim a variação da propriedade  $\phi$  é expressa por:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x_i} = \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x_i} + \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \quad (4.1-13)$$

Aplicando-se a Equação (4.1-13) na Equação (4.1-4), obtém-se a equação da conservação para a variável  $\phi$  dada por,

$$\begin{aligned} A' \frac{\partial(\phi)}{\partial t} + B' \frac{\partial(E)}{\partial \xi} \xi_z + B' \frac{\partial(E)}{\partial \eta} \eta_z + B' \frac{1}{r} \frac{\partial(rF)}{\partial \xi} \xi_r + B' \frac{1}{r} \frac{\partial(rF)}{\partial \eta} \eta_r = \\ = B' \frac{\partial(R)}{\partial \xi} \xi_z + B' \frac{\partial(R)}{\partial \eta} \eta_z + B' \frac{1}{r} \left( \frac{\partial(rT)}{\partial \xi} \xi_r + \frac{\partial(rT)}{\partial \eta} \eta_r \right) + S^\phi \end{aligned} \quad (4.1-14)$$

onde,

$$\begin{aligned} \xi_z &= \frac{\partial(\xi)}{\partial z} & ; & & \eta_z &= \frac{\partial(\eta)}{\partial z} \\ \xi_r &= \frac{\partial(\xi)}{\partial r} & ; & & \eta_r &= \frac{\partial(\eta)}{\partial r} \end{aligned}$$

As métricas da transformação podem ser obtidas através da função inversa, sendo que os diferenciais em cada eixo coordenado do domínio transformado são dados por,

$$d\xi = \xi_z dz + \xi_r dr \quad (4.1-15)$$

$$d\eta = \eta_z dz + \eta_r dr \quad (4.1-16)$$

ou, na forma matricial,

$$\begin{pmatrix} d\xi \\ d\eta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi_z & \xi_r \\ \eta_z & \eta_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dz \\ dr \end{pmatrix}$$

ou, simplesmente,

$$\begin{bmatrix} d^T \end{bmatrix} = [A] \begin{bmatrix} d^F \end{bmatrix} \quad (4.1-17)$$

onde  $d^T$  e  $d^F$  são os diferenciais no domínio transformado e no domínio físico, respectivamente. Através dos diferenciais no plano físico, encontra-se

$$\begin{pmatrix} dz \\ dr \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_\xi & z_\eta \\ r_\xi & r_\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\xi \\ d\eta \end{pmatrix}$$

ou, simplesmente,

$$\begin{bmatrix} d^F \end{bmatrix} = [B] \begin{bmatrix} d^T \end{bmatrix} \quad (4.1-18)$$

Aplicando o teorema fundamental da função inversa, é possível demonstrar que:

$$\xi_z = Jr_\eta \quad (4.1-19)$$

$$\xi_r = -Jz_\eta \quad (4.1-20)$$

$$\eta_z = -Jr_\xi \quad (4.1-21)$$

$$\eta_r = Jz_\xi \quad (4.1-22)$$

onde o Jacobiano da transformação pode ser dado por:

$$J = \begin{vmatrix} \xi_z & \xi_r \\ \eta_z & \eta_r \end{vmatrix} = \xi_z \eta_r - \xi_r \eta_z \quad (4.1-23)$$

sendo que

$$J^{-1} = \begin{vmatrix} z_\xi & z_\eta \\ r_\xi & r_\eta \end{vmatrix} = z_\xi r_\eta - z_\eta r_\xi \quad (4.1-24)$$

Aplicando novamente a regra da cadeia e substituindo as Equações (4.1-19) a (4.1-22) na Equação (4.1-14), e fazendo-se as simplificações e agrupamentos necessários, obtém-se a Equação (4.1-25)

$$\begin{aligned} A' \frac{1}{J} \frac{\partial(\phi)}{\partial t} + B' \frac{1}{r} \frac{\partial(rU\phi)}{\partial \xi} + B' \frac{1}{r} \frac{\partial(rV\phi)}{\partial \eta} &= B' \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) + \\ &+ B' \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( C_2 \frac{\partial(\phi)}{\partial \eta} \right) + B' \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( C_2 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) + B' \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( C_3 \frac{\partial(\phi)}{\partial \eta} \right) + \frac{S^\phi}{J} \end{aligned} \quad (4.1-25)$$

onde

$$U = \langle v_\beta \rangle_z^\beta r_\eta - \langle v_\beta \rangle_r^\beta z_\eta \quad (4.1-26)$$

$$V = \langle v_\beta \rangle_r^\beta z_\xi - \langle v_\beta \rangle_z^\beta r_\xi \quad (4.1-27)$$

$$C_1 = rJ\alpha \quad (4.1-28)$$

$$C_2 = -rJ\beta \quad (4.1-29)$$

$$C_3 = rJ\gamma \quad (4.1-30)$$

e

$$\alpha^* = D_{za}^* r_\eta^2 + D_{ra}^* z_\eta^2 \quad (4.1-31)$$

$$\beta^* = D_{za}^* r_\eta r_\xi + D_{ra}^* z_\eta z_\xi \quad (4.1-32)$$

$$\gamma^* = D_{za}^* r_\xi^2 + D_{ra}^* z_\xi^2 \quad (4.1-33)$$

## 4.2 ESQUEMA NUMÉRICO

Os métodos numéricos têm a tarefa de transformar uma ou mais equações diferenciais em um ou mais sistemas de equações algébricas, por meio de uma discretização. A discretização consiste em dividir o domínio de cálculo em partes menores, gerando uma malha.

O método numérico utilizado é o Método de Volumes Finitos (Maliska, 1995; Patankar, 1980), pois este, ao obter as equações discretizadas, realiza um balanço de conservação da propriedade no volume elementar. Este procedimento garante a conservação das grandezas envolvidas, tanto no nível elementar como no global, tornando-o atrativo para ser aplicado quando o modelo envolve escoamento de fluido com transferência de massa.

Desta forma, a solução numérica de um dado problema envolve basicamente dois algoritmos principais: um para a geração da malha computacional e outro para a solução do problema físico propriamente dito.

Com o objetivo de desenvolver um algoritmo computacional de fácil implementação, é utilizada malha estruturada fixa e, para a disposição das variáveis na malha computacional, utiliza-se o arranjo de variáveis co-localizadas.

As malhas estruturadas são obtidas através de um sistema de coordenadas, no qual um volume interno tem sempre o mesmo número de vizinhos e a numeração dos mesmos tem sempre uma sequência natural.

No arranjo de variáveis co-localizadas, todas as variáveis estão armazenadas no centro do volume de controle.

Com o objetivo de adotar o mesmo procedimento para todos os volumes de controle do domínio, inclusive os da fronteira, facilitando a implementação computacional das condições de contorno, utilizam-se pontos fictícios.

### 4.2.1 DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES

A discretização das equações de conservação, utilizando o Método de Volumes Finitos, dá-se através da integração espacial e temporal sobre o volume de controle. O volume de controle em coordenadas generalizadas será delimitado por duas linhas de  $\xi$  constante e duas linhas de  $\eta$  constante e com dimensões de  $\Delta\xi$  e  $\Delta\eta$ , conforme mostrado na Figura 4-1.

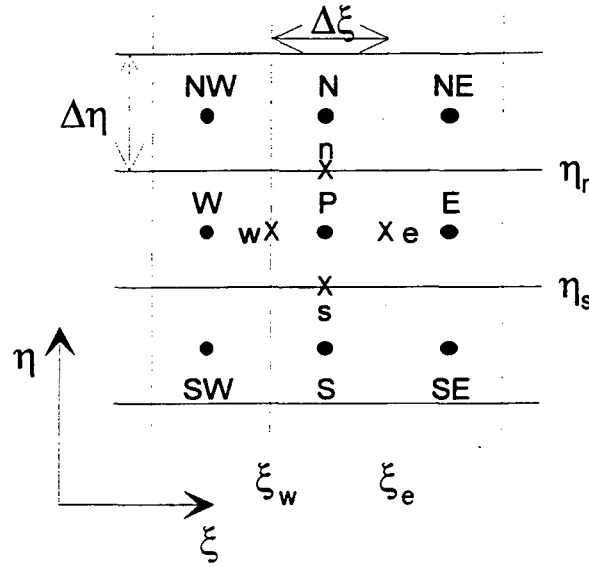


Figura 4-1 – Representação do volume de controle no plano  $\xi - \eta$ .

Integrando-se a Equação (4.1-25) no volume de controle de dimensões  $\Delta\xi$ ,  $\Delta\eta$  e  $2\pi r$ , que é o perímetro médio do volume, ao longo do intervalo de tempo  $\Delta t$ , obtém-se

$$\begin{aligned}
 & A' \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_t^{t+\Delta t} \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\phi}{J} \right) \right] 2\pi r dt d\xi d\eta + B' \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (r\phi U) \right] 2\pi r d\xi d\eta dt + \\
 & + B' \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left[ \frac{\partial}{\partial \eta} (r\phi V) \right] 2\pi r d\eta d\xi dt = B' \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \right] 2\pi r d\xi d\eta dt + \\
 & + B' \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) \right] 2\pi r d\xi d\eta dt + B' \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left[ \frac{\partial}{\partial \eta} \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \right] 2\pi r d\eta d\xi dt + \\
 & + B' \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left[ \frac{\partial}{\partial \eta} \left( C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) \right] 2\pi r d\eta d\xi dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left( \frac{S\phi}{J} \right) 2\pi r d\xi d\eta dt \quad (4.2-1)
 \end{aligned}$$

O termo  $2\pi$  aparece em todos os termos; portanto pode ser simplificado.

Avaliando termo a termo, tem-se:

$$\begin{aligned}
 \bullet \quad & \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_t^{t+\Delta t} \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\phi}{J} \right) \right] r dt d\xi d\eta = \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left[ \left( \frac{\phi}{J} \right)^{t+\Delta t} - \left( \frac{\phi}{J} \right)^t \right] r d\xi d\eta = \\
 & = \left[ \left( \frac{\phi}{J} \right)_P^{n+1} - \left( \frac{\phi}{J} \right)_P^n \right] r_P \Delta \xi \Delta \eta
 \end{aligned} \tag{4.2-2}$$

onde  $n+1 = t + \Delta t$  e  $n = t$

$$\begin{aligned}
 \bullet \quad & \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (r\phi U) \right] r d\xi d\eta dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} [(r\phi U)_e - (r\phi U)_w] d\eta dt = \\
 & = [(r\phi U)_e - (r\phi U)_w]^{n+\theta} \Delta \eta \Delta t
 \end{aligned} \tag{4.2-3}$$

A integração com relação ao tempo foi tomada no instante de tempo  $n+\theta$ , onde  $0 \leq \theta \leq 1$ ;  $\theta = 0$  corresponde à formulação explícita e  $\theta = 1$  à formulação totalmente implícita.

$$\begin{aligned}
 \bullet \quad & \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial \eta} (r\phi V) \right] r d\eta d\xi dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} [(r\phi V)_n - (r\phi V)_s] d\xi dt = \\
 & = [(r\phi V)_n - (r\phi V)_s]^{n+\theta} \Delta \xi \Delta t
 \end{aligned} \tag{4.2-4}$$

$$\begin{aligned}
 \bullet \quad & \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \right] r d\xi d\eta dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left[ \left( C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_e - \left( C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_w \right] d\eta dt = \\
 & = \left[ \left( C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_e - \left( C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_w \right]^{n+\theta} \Delta \eta \Delta t
 \end{aligned} \tag{4.2-5}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \quad & \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) \right] r d\xi d\eta dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left[ \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_e - \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_w \right] d\eta dt = \\
& = \left[ \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_e - \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_w \right]^{n+\theta} \Delta \eta \Delta t
\end{aligned} \tag{4.2-6}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \quad & \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial \eta} \left( C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \right] r d\eta d\xi dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left[ \left( C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_n - \left( C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_s \right] d\xi dt = \\
& = \left[ \left( C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_n - \left( C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_s \right]^{n+\theta} \Delta \xi \Delta t
\end{aligned} \tag{4.2-7}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \quad & \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) \right] r d\eta d\xi dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left[ \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_n - \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_s \right] d\xi dt = \\
& = \left[ \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_n - \left( C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_s \right]^{n+\theta} \Delta \xi \Delta t
\end{aligned} \tag{4.2-8}$$

$$\bullet \quad \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left( \frac{S^\phi}{J} \right) r d\xi d\eta dt = L \left[ \frac{S^\phi}{J} \right]_P^{n+\theta} r_P \Delta \xi \Delta \eta \Delta t \tag{4.2-9}$$

onde  $L[ ]$  representa a aproximação numérica do termo no interior dos colchetes.

Substituindo-se as expressões dadas por Equações (4.2-2) a (4.2-9) na Equação (4.2-1), agrupando-se os termos e dividindo-os por  $\Delta t$ , obtém-se:



$$\begin{aligned}
& A' \frac{(M_P \phi_P)^{n+1} - (M_P \phi_P)^n}{\Delta t} + B' \left( \dot{M}_e \phi_e \right)^{n+\theta} - B' \left( \dot{M}_w \phi_w \right)^{n+\theta} + B' \left( \dot{M}_n \phi_n \right)^{n+\theta} - \\
& - B' \left( \dot{M}_s \phi_s \right)^{n+\theta} = B' \left( D_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_e^{n+\theta} - B' \left( D_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_w^{n+\theta} + B' \left( D_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_e^{n+\theta} - \\
& - B' \left( D_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_w^{n+\theta} + B' \left( D_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_n^{n+\theta} - B' \left( D_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_s^{n+\theta} + B' \left( D_4 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_n^{n+\theta} - \\
& - B' \left( D_4 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_s^{n+\theta} + L \left[ \frac{S^\phi}{J} \right]_p^{n+\theta} r_p \Delta \xi \Delta \eta \quad (4.2-10)
\end{aligned}$$

onde

$$M_p = \frac{r_p \Delta \xi \Delta \eta}{J_p} \quad (4.2-11)$$

$$\dot{M}_e = (rU)_e \Delta \eta \quad (4.2-12)$$

$$\dot{M}_w = (rU)_w \Delta \eta \quad (4.2-13)$$

$$\dot{M}_n = (rV)_n \Delta \xi \quad (4.2-14)$$

$$\dot{M}_s = (rV)_s \Delta \xi \quad (4.2-15)$$

$$D_1 = Jr \alpha^* \Delta \eta \quad (4.2-16)$$

$$D_2 = -Jr \beta^* \Delta \eta \quad (4.2-17)$$

$$D_3 = Jr \gamma^* \Delta \xi \quad (4.2-18)$$

$$D_4 = -Jr \beta^* \Delta \xi \quad (4.2-19)$$

e  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  e  $\gamma^*$  são dados pelas Equações(4.1-31) a (4.1-33).

Como se pode observar na Equação (4.2-10), é imperativo que se avalie o valor da propriedade e de sua derivada nas faces do volume de controle.

A opção de armazenamento das variáveis na malha é o arranjo de variáveis co-localizadas, no qual todas as propriedades são armazenadas no centro dos volumes de controle. Sendo assim, é necessário que se estabeleça uma função de interpolação que avalie com precisão o valor destas e de suas derivadas nas faces do volume de controle. Neste trabalho, é escolhido o esquema unidimensional WUDS, proposto por Raithby e Torrance (1974), e modificado por Raithby (1976).

Através desse esquema, tem-se que

- para a aproximação da propriedade  $\phi$  :

$$\phi_e = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_e\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_e\right)\phi_E \quad (4.2-20)$$

$$\phi_w = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_w\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_w\right)\phi_P \quad (4.2-21)$$

$$\phi_n = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_n\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_n\right)\phi_N \quad (4.2-22)$$

$$\phi_s = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_s\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_s\right)\phi_P \quad (4.2-23)$$

- para a aproximação do gradiente de  $\phi$  na interface,]

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\xi}\right|_e = \bar{\beta}_e \left(\frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta\xi}\right) \quad (4.2-24)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\xi}\right|_w = \bar{\beta}_w \left(\frac{\phi_P - \phi_P}{\Delta\xi}\right) \quad (4.2-25)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\eta}\right|_n = \bar{\beta}_n \left(\frac{\phi_N - \phi_P}{\Delta\eta}\right) \quad (4.2-26)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\eta}\right|_s = \bar{\beta}_s \left(\frac{\phi_P - \phi_S}{\Delta\eta}\right) \quad (4.2-27)$$

• para a aproximação dos termos cruzados,

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_e = \frac{\phi_{NE} + \phi_N - \phi_{SE} - \phi_S}{4\Delta\eta} \quad (4.2-28)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_w = \frac{\phi_{NW} + \phi_N - \phi_{SW} - \phi_S}{4\Delta\eta} \quad (4.2-29)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_n = \frac{\phi_{NE} + \phi_E - \phi_{NW} - \phi_W}{4\Delta\xi} \quad (4.2-30)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_s = \frac{\phi_{SE} + \phi_E - \phi_{SW} - \phi_W}{4\Delta\xi} \quad (4.2-31)$$

onde os coeficientes  $\bar{\alpha}$  e  $\bar{\beta}$  dependem do problema físico e são função da característica convectiva/difusiva do problema. Raithby (1976) propõe as seguintes expressões para o cálculo dos coeficientes  $\bar{\alpha}$  e  $\bar{\beta}$ :

$$\bar{\alpha} = \frac{Pe_m^2}{10 + 2Pe_m^2} \quad (4.2-32)$$

$$\bar{\beta} = \frac{(1 + 0.005Pe_m^2)}{(1 + 0.05Pe_m^2)} \quad (4.2-33)$$

Substituindo-se as Equações (4.2-20) à (4.2-31) na Equação (4.2-10), obtém-se a equação discretizada do Método de Volumes Finitos, utilizando-se o esquema WUDS:

$$\begin{aligned} A' \frac{(M_P \phi_P)^{n+1} - (M_P \phi_P)^n}{\Delta t} + B' A_P \phi_P^{n+\theta} = & B' A_e \phi_E^{n+\theta} + B' A_w \phi_W^{n+\theta} + B' A_n \phi_N^{n+\theta} + \\ & + B' A_s \phi_S^{n+\theta} + B' A_{ne} \phi_{NE}^{n+\theta} + B' A_{se} \phi_{SE}^{n+\theta} + B' A_{nw} \phi_{NW}^{n+\theta} + B' A_{sw} \phi_{SW}^{n+\theta} + \\ & + L \left[ \frac{r S^\phi}{J} \right]_P^{n+\theta} \Delta\xi \Delta\eta \end{aligned} \quad (4.2-34)$$

onde:

$$A_e = -\dot{M}_e \left( \frac{1}{2} - \bar{\alpha}_e \right) + \frac{(D_1 \bar{\beta})_e}{\Delta \xi} + \frac{D_{4n}}{4\Delta \xi} - \frac{D_{4s}}{4\Delta \xi} \quad (4.2-35)$$

$$A_w = \dot{M}_w \left( \frac{1}{2} + \bar{\alpha}_w \right) + \frac{(D_1 \bar{\beta})_w}{\Delta \xi} - \frac{D_{4n}}{4\Delta \xi} + \frac{D_{4s}}{4\Delta \xi} \quad (4.2-35)$$

$$A_n = -\dot{M}_n \left( \frac{1}{2} - \bar{\alpha}_n \right) + \frac{(D_3 \bar{\beta})_n}{\Delta \eta} + \frac{D_{2e}}{4\Delta \eta} - \frac{D_{2w}}{4\Delta \eta} \quad (4.2-36)$$

$$A_s = \dot{M}_s \left( \frac{1}{2} + \bar{\alpha}_s \right) + \frac{(D_3 \bar{\beta})_s}{\Delta \eta} - \frac{D_{2e}}{4\Delta \eta} + \frac{D_{2w}}{4\Delta \eta} \quad (4.2-37)$$

$$A_{ne} = \frac{D_{2e}}{4\Delta \eta} + \frac{D_{4n}}{4\Delta \xi} \quad (4.2-38)$$

$$A_{se} = -\frac{D_{2e}}{4\Delta \eta} - \frac{D_{4s}}{4\Delta \xi} \quad (4.2-39)$$

$$A_{nw} = -\frac{D_{2w}}{4\Delta \eta} - \frac{D_{4n}}{4\Delta \xi} \quad (4.2-40)$$

$$A_{sw} = \frac{D_{2w}}{4\Delta \eta} + \frac{D_{4s}}{4\Delta \xi} \quad (4.2-41)$$

$$\begin{aligned} A_p = & \dot{M}_e \left( \frac{1}{2} + \bar{\alpha}_e \right) - \dot{M}_w \left( \frac{1}{2} - \bar{\alpha}_w \right) + \dot{M}_n \left( \frac{1}{2} + \bar{\alpha}_n \right) - \dot{M}_s \left( \frac{1}{2} - \bar{\alpha}_s \right) + \\ & + \frac{(D_1 \bar{\beta})_e}{\Delta \xi} + \frac{(D_1 \bar{\beta})_w}{\Delta \xi} + \frac{(D_3 \bar{\beta})_n}{\Delta \eta} + \frac{(D_3 \bar{\beta})_s}{\Delta \eta} + \frac{(D_1 \bar{\beta})_e}{\Delta \xi} + \frac{(D_1 \bar{\beta})_w}{\Delta \xi} + \frac{(D_3 \bar{\beta})_n}{\Delta \eta} + \frac{(D_3 \bar{\beta})_s}{\Delta \eta} \end{aligned} \quad (4.2-42)$$

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de validar a formulação proposta e a metodologia numérica, três diferentes processos de desnitrificação em biorreator de leito fluidizado com biofilme são estudados:

1. Desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de areia e fonte de carbono melaço.
2. Desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de areia e fonte de carbono etanol.
3. Desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de carvão e fonte de carbono melaço.

O modelo considera duas reações consecutivas em que as espécies limitantes são apenas o nitrato e o nitrito e que a fonte de carbono está em quantidade adequada, garantindo o processo de desnitrificação:



Neste trabalho, optou-se por considerar, em todos os casos, que a biomassa existente no biorreator esteja fixa ao suporte. Deste modo, o modelo de uma única equação para convecção- difusão- reação em um reator com biofilme, para as duas espécies estudadas - nitrato representada por A e nitrito por B - é dado pela equação:

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_i\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta \{C_i\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_i\}) + \varepsilon_\sigma r_i''' \quad (5-1)$$

onde:

$$\mathbf{D}^* = \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} + \mathbf{D} \quad (5-2)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} = & \left( \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) + \\ & + \frac{\mathcal{D}_\beta \mathbf{I}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\beta\sigma} b_{i\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} n_{\sigma\beta} b_{i\sigma} dA \end{aligned} \quad (5-3)$$

$$\mathbf{D} = -\langle \tilde{v}_\beta b_{i\beta} \rangle^\beta \quad (5-4)$$

e

$$\begin{aligned} \text{para A} \quad r_A''' &= - \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \{C_A\}}{K_A + \{C_A\}} \\ \text{para B} \quad r_B''' &= + \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \{C_A\}}{K_A + \{C_A\}} - \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB} \{C_B\}}{K_B + \{C_B\}} \end{aligned} \quad (5-5)$$

A solução numérica é obtida utilizando-se uma malha de quarenta volumes de controle na direção z, pois a solução obtida com tal malha está em concordância com a solução obtida com malhas mais refinadas (solução independente da malha).

Tanto para a solução das equações propostas na modelagem matemática, como para a avaliação das restrições estabelecidas durante a modelagem, inúmeros parâmetros devem ser avaliados. Alguns desses parâmetros foram obtidos da literatura e outros foram avaliados a partir de correlações encontradas na literatura.

## 5.1. PARÂMETROS DO PROCESSO

### 5.1.1 Porosidades na Microescala

A porosidade na microescala ( $\varepsilon_\gamma$ ) é estimada por Fan *et al.* (1990), que obtém um valor médio de 0,70. Consequentemente, o valor de  $\varepsilon_k$  é 0,30.

### 5.1.2 Porosidades na Macroescala

As porosidades na macroescala podem ser obtidas pela correlação de Richardson-Zaki (1954) (Boaventura e Rodrigues, 1988; Ngian e Martin, 1980). A porosidade do leito  $\varepsilon_\beta$  é dada por:

$$(\varepsilon_\beta)^n = \frac{\langle v_\beta \rangle}{v_i} \quad (5.1-1)$$

onde

$$v_i = v_t 10^{-d_p/D} \quad (5.1-2)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{4g(\rho_p - \rho_\beta)d_p}{3C_D\rho_\beta}} \quad (5.1-3)$$

$$C_D = 36,66 Re_t^{-0,67} \quad (5.1-4)$$

$$Re_t = \frac{v_t d_p \rho_\beta}{\mu_\beta} \quad (5.1-5)$$

$$n = \left( 4,45 + 18 \frac{d_p}{D} \right) Re_t^{-0,1} \quad (5.1-6)$$

Outras correlações para  $C_D$  e  $n$  podem ser encontradas na literatura em função da faixa de  $Re$  (Massarani, 1997).

A massa específica da partícula ( $\rho_p$ ) pode ser calculada em função da massa específica do biofilme ( $\rho_\sigma$ ) e do suporte ( $\rho_s$ ), como:

$$\rho_p = \frac{(d_p^3 - d_s^3)\rho_\sigma + d_s^3\rho_s}{d_p^3} \quad (5.1-7)$$

onde  $\rho_\sigma$  possui valor entre  $1\text{g/cm}^3$  e  $1,14\text{g/cm}^3$ . Nesse trabalho adotou-se o valor de  $1\text{g/cm}^3$ .

### 5.1.3 Difusividade Efetiva na Microescala ( $Deff|_{\gamma_K}$ )

Fan *et al.* (1990) estabelecem uma correlação empírica para a razão entre a difusividade efetiva e a difusividade molecular em água em função da massa específica do biofilme seco ( $\rho_b$ ).

$$\frac{\varepsilon_\gamma Deff|_{\gamma_K A}}{D_{Aw}} = 1 - \frac{0,43\rho_b^{0,92}}{11,19 + 0,27\rho_b^{0,99}} \quad (5.1-8)$$

Segundo Boaventura e Rodrigues (1988),  $\rho_b$  pode ser obtido como:

$$\begin{aligned} \rho_b &= 104,3 - 0,1245\delta(\mu m), & \delta < 622\mu m \\ \rho_b &= 26,9 & \delta > 622\mu m \end{aligned} \quad (5.1-9a)$$

De acordo com Coelho *et al.* (1992), a massa específica do biofilme seco ( $\rho_b$ ) pode ser calculada como:

$$\begin{aligned} \rho_b &= 191,4 - 0,224\delta(\mu m), & \delta < 593\mu m \\ \rho_b &= 58,6 & \delta > 593\mu m \end{aligned} \quad (5.1-9b)$$



#### 5.1.4 Coeficiente de Dispersão Total na Macroescala ( $D^*$ )

A estimativa do coeficiente de dispersão total pode ser obtida através de várias correlações encontradas na literatura:

- Rittmann (1982) apresenta a relação de Hiby (Bear, 1972)

$$D^* = 0,67\mathcal{D}_\beta + 0,65d_p \langle v_\beta \rangle \left[ 1 + 6,7 \left( \frac{\mathcal{D}_\beta}{d_p \langle v_\beta \rangle} \right)^{1/2} \right] \quad (5.1-10)$$

- Leitão e Rodrigues (1995) sugerem que

$$Pe = \frac{\langle v_\beta \rangle H}{\varepsilon_\beta D^*} \quad (5.1-11)$$

$$Pe = \frac{Pe_p H}{d_p} \quad (5.1-12)$$

$$Pe_p = 0,508 Re_p^{0,02} \quad (5.1-13)$$

$$Re_p = \frac{\rho_p \langle v_\beta \rangle d_p}{\mu_\beta (1 - \varepsilon_\beta)} \quad (5.1-14)$$

- Whitaker (1999) apresenta a correlação para leito empacotado randômico

$$\frac{D^*}{\mathcal{D}_\beta} = 0,7 Pe_p^{1,2} \quad (5.1-15)$$

$$Pe_p = \frac{\langle v_\beta \rangle^\beta d_p}{\mathcal{D}_\beta} \left( \frac{\varepsilon_\beta}{1 - \varepsilon_\beta} \right) \quad (5.1-16)$$

Nesse trabalho, optou-se por utilizar a correlação apresentada por Whitaker (1999).

### 5.1.5 Difusividade Efetiva na Macroescala ( $Deff|_{\beta\sigma}$ )

A difusividade efetiva na macroescala pode ser estimada pela correlação apresentada por Whitaker (1988).

$$\frac{\varepsilon_{\beta} Deff|_{\beta\sigma}}{\mathcal{D}_{\beta}} = 0,250(1-S) + S \quad (5.1-17)$$

$$S = \frac{\varepsilon_{\gamma} Deff|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{D}_{\beta}} \quad (5.1-18)$$

### 5.1.6 Área Superficial por Unidade de Volume na Macroescala ( $a_v|_{\beta\sigma}$ ).

A área superficial por unidade de volume na macroescala pode ser calculada pela seguinte equação:

$$a_v|_{\beta\sigma} = \frac{6(1-\varepsilon_{\beta})}{d_p} \quad (5.1-19)$$

### 5.1.7 Coeficiente Convectivo de Transferência de Massa ( $h$ ).

Para avaliar o coeficiente convectivo de transferência de massa, Cremasco (1998) apresenta várias correlações:

- Wakao e Funazkri (1978)

$$Sh_p = 2,0 + 1,1 Re_p^{0,6} Sc^{1/3} \quad (5.1-20)$$

- Gupta e Thodos (1962)

$$Sh_p = \frac{Re_p Sc^{1/3}}{\varepsilon_{\beta}} \left( 0,01 + \frac{0,863}{Re_p^{0,58} - 0,483} \right) \quad (5.1-21)$$

- Dwivedi e Upadhyaya (1977)

$$Sh_p = \frac{Re_p Sc^{1/3}}{\varepsilon_\beta} \left( \frac{0,765}{Re_p^{0,82}} + \frac{0,365}{Re_p^{0,386}} \right) \quad (5.1-22)$$

Onde

$$Re_p = \frac{\rho_\beta \langle v_\beta \rangle d_p}{\mu_\beta} \quad (5.1-23)$$

$$Sh_p = \frac{d_p h}{\mathcal{D}_\beta} \quad (5.1-24)$$

Nesse trabalho é utilizada a correlação apresentada por Wakao e Funazkri (1978), para determinar o coeficiente convectivo de transferência de massa e avaliar as restrições associadas ao modelo.

#### 5.1.8 Parâmetros Cinéticos.

Os parâmetros cinéticos, a constante da taxa de degradação bioquímica por volume de biopartícula -  $R_{mNO_3} a_v|_{\gamma_K}$  e  $R_{mNO_2} a_v|_{\gamma_K}$  - e a constante de meia saturação -  $K_{NO_3}$  e  $K_{NO_2}$  -, são obtidos conforme apresentado no Apêndice B.

## 5.2 DESNITRIFICAÇÃO EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO COM SUPORTE DE AREIA E FONTE DE CARBONO MELAÇO (Boaventura e Rodrigues, 1988).

Boaventura e Rodrigues (1988) apresentam os resultados de desnitrificação em um reator biológico de leito fluidizado composto de uma coluna cilíndrica com altura de 290 cm e diâmetro interno de 3,6 cm. Ao longo do leito existem 16 pontos de amostragem. O experimento é apresentado na Figura 5.2-1.

O material suporte utilizado é a areia e suas características físicas estão mostradas na Tabela 5.2-1.

Tabela 5.2-1. Características físicas do suporte – partículas de areia.

Diâmetro médio	400 $\mu\text{m}$
Massa específica	2,51 mg/cm <sup>3</sup>

A alimentação é preparada com água previamente desclorada e desoxigenada com  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

O reator é alimentado através de uma bomba peristáltica com água proveniente do reservatório R. Os substratos concentrados são adicionados por bombas na corrente de alimentação. O reservatório-R2 contém a fonte de carbono (melaço) e o reservatório-R3 nitrato de sódio, fosfato de sódio e fosfato de potássio. A composição do melaço e da alimentação são apresentadas na Tabela 5.2-2.

Tabela 5.2-2 Composição do melaço e da alimentação

Composição do melaço	
TOC	221 mg/g melaço
BOD5	72 mg/g melaço
Fósforo solúvel	0,12 mg/g melaço
Nitrogênio amoniacal	7,5 mg/g melaço
PH	6,5
Matéria seca	72%
Composição da alimentação	
Melaço	1,2 g/L
$\text{NaNO}_3$	0,2 g/L
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,1 g/L
$\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,3 g/L
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	0,1 g/L

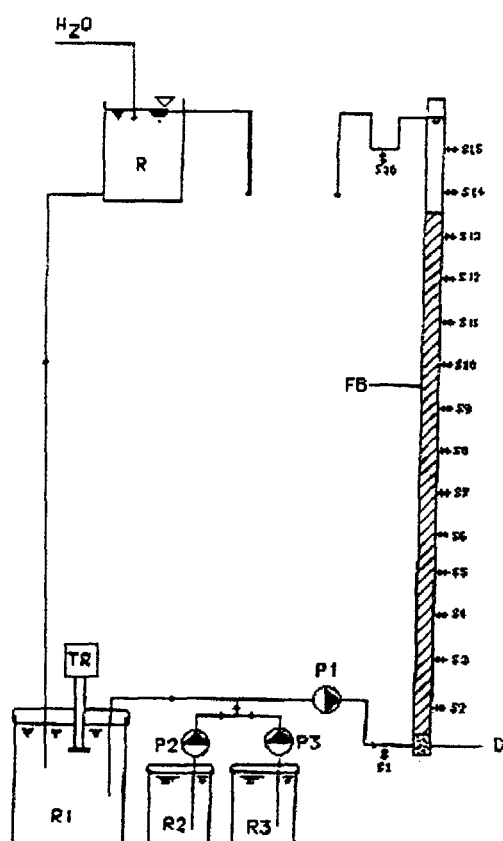


Figura 5.2-1 Bancada experimental (Boaventura e Rodrigues, 1988)

Como visto anteriormente, na revisão bibliográfica, muitos fatores podem influenciar a adesão dos microrganismos, o que certamente afeta a operação do reator. Por isso o processo de colocar em operação o reator é muito importante. Detalhes desse processo são apresentados por Boaventura e Rodrigues (1988).

Boaventura e Rodrigues (1988) fazem referência à estratificação do leito, isso porque a densidade das partículas é inversamente dependente da espessura do biofilme. Nesse trabalho, tanto a espessura do filme, quanto a densidade das biopartículas, e a porosidade do leito são considerados constantes ao longo do reator.

O regime de operação assumido para o reator é o regime empistonado (“plug flow”). Isso é confirmado em um experimento de traçador para as diferentes vazões de alimentação.

Seis diferentes experimentos são estudados, os três primeiros, denominados: Caso 01, Caso 02 e Caso 03, apresentam vazões de alimentação na faixa de 250 – 255 mL/min e os último, denominados: Caso 04, Caso 05 e Caso 06 apresentam vazão de alimentação de 310 mL/min. Os casos estudados dentro de cada faixa de vazão, diferem entre si por apresentarem diferentes concentrações de nitrato na alimentação.

Na Tabela 5.2-3 são apresentados os parâmetros do processo necessários para a obtenção do perfil axial de nitrato e nitrito ao longo do reator para os diferentes experimentos. Também são apresentados os parâmetros necessários para avaliar as condições restritivas específicas da microescala e macroescala associados ao modelo.

Tabela 5.2-3 – Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração e das condições restritivas específicas.

Parâmetros	Caso 01	Caso 02	Caso 03	Caso 04	Caso 05	Caso 06
* N-NO <sub>3</sub> na alimentação [kg/m <sup>3</sup> ]	1,67 10 <sup>-2</sup>	2,8 10 <sup>-2</sup>	3,05 10 <sup>-2</sup>	1,65 10 <sup>-2</sup>	2,68 10 <sup>-2</sup>	4,75 10 <sup>-2</sup>
* N-NO <sub>2</sub> na alimentação [kg/m <sup>3</sup> ]	1,3 10 <sup>-3</sup>	9,0 10 <sup>-4</sup>	1,5 10 <sup>-3</sup>	1,0 10 <sup>-3</sup>	5,0 10 <sup>-4</sup>	1,2 10 <sup>-3</sup>
* Conc. biomassa [g/l]	18,3	20,6	17,4	18,7	21,8	22,2
* $\varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta$ [m/s]	4,10 10 <sup>-3</sup>	4,17 10 <sup>-3</sup>	4,17 10 <sup>-3</sup>	5,10 10 <sup>-3</sup>	5,10 10 <sup>-3</sup>	5,10 10 <sup>-3</sup>
* $\mathcal{D}_{NO_3w}$ [m <sup>2</sup> /s]	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>
* $\mathcal{D}_{NO_2w}$ [m <sup>2</sup> /s]	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>
** $K_{NO_3}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	2,37 10 <sup>-3</sup>	2,37 10 <sup>-3</sup>	2,37 10 <sup>-3</sup>	2,37 10 <sup>-3</sup>	2,37 10 <sup>-3</sup>	2,37 10 <sup>-3</sup>
** $K_{NO_2}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	2,5 10 <sup>-4</sup>	2,5 10 <sup>-4</sup>	2,5 10 <sup>-4</sup>	2,5 10 <sup>-4</sup>	2,5 10 <sup>-4</sup>	2,5 10 <sup>-4</sup>
** $R_{mNO_3} a_v _{\gamma_K}$ [kg/m <sup>3</sup> s]	1,0 10 <sup>-3</sup>	1,10 10 <sup>-3</sup>	9,91 10 <sup>-4</sup>	9,97 10 <sup>-4</sup>	1,16 10 <sup>-3</sup>	1,15 10 <sup>-3</sup>
** $R_{mNO_2} a_v _{\gamma_K}$ [kg/m <sup>3</sup> s]	2,61 10 <sup>-4</sup>	2,84 10 <sup>-4</sup>	2,57 10 <sup>-4</sup>	2,59 10 <sup>-4</sup>	3,00 10 <sup>-4</sup>	2,97 10 <sup>-4</sup>
* Espessura do biofilme [m]	1,2 10 <sup>-4</sup>	1,32 10 <sup>-4</sup>	1,34 10 <sup>-4</sup>	1,08 10 <sup>-4</sup>	1,52 10 <sup>-4</sup>	1,52 10 <sup>-4</sup>
* $d_s$ [m]	4,0 10 <sup>-4</sup>	4,0 10 <sup>-4</sup>	4,0 10 <sup>-4</sup>	4,0 10 <sup>-4</sup>	4,0 10 <sup>-4</sup>	4,0 10 <sup>-4</sup>
* $\varepsilon_\beta$	0,70	0,69	0,71	0,69	0,69	0,68
** $h$ [m/s]	5,05 10 <sup>-5</sup>	4,40 10 <sup>-5</sup>	4,40 10 <sup>-5</sup>	5,13 10 <sup>-5</sup>	4,83 10 <sup>-5</sup>	4,83 10 <sup>-5</sup>
** $\varepsilon_\beta D^*$ [m <sup>2</sup> /s]	2,42 10 <sup>-5</sup>	2,40 10 <sup>-5</sup>	2,70 10 <sup>-5</sup>	2,86 10 <sup>-5</sup>	3,35 10 <sup>-5</sup>	3,18 10 <sup>-5</sup>

\* valores fornecidos pelos autores, \*\* valores calculados pelas correlações do item 5.1

Na Tabela 5.2-4 são apresentados os valores de cada uma das condições restritivas específicas.

Tabela 5.2-4 Valores das condições restritivas específicas.

Condições restritivas específicas da microescala						
Equação	Caso 01	Caso 02	Caso 03	Caso 04	Caso 05	Caso 06
A.1-30a NO <sub>3</sub>	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	$6,2 \cdot 10^{-1}$	$6,9 \cdot 10^{-1}$	$8,1 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-1}$
A.1-30b NO <sub>3</sub>	2,0	2,3	2,2	1,8	2,7	2,7
A.1-55a NO <sub>2</sub>	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-1}$
A.1-55b NO <sub>2</sub>	3,1	3,6	3,5	2,8	4,3	4,3
Condições restritivas específicas da macroescala						
A.2-36	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
A.2-37	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$
A.2-38	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
A.2-42 NO <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
A.2-82 NO <sub>2</sub>	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$

As condições restritivas específicas dadas pelas Equações (A.1-30a) e (A.1-55a) são calculadas para valores de concentração inicial de nitrato e concentração máxima de nitrito em cada experimento, respectivamente. Valores até  $1 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$  (0,1mg/L) ainda garantem que estas restrições sejam satisfeitas.

Como as condições restritivas específicas da microescala são satisfeitas, ou seja, o *módulo de Thiele* para os casos limites é menor que 10, é possível afirmar que o desvio espacial da concentração é menor comparativamente à concentração média intrínseca na fase fluida, o que permite concluir que a hipótese assumida para obtenção da Equação (A.1-15) esteja correta. Com as condições restritivas específicas da macroescala também satisfeitas, o modelo de uma única equação pode ser empregado.

Os resultados do perfil de concentração do nitrato e nitrito ao longo do reator são apresentados nas Figuras 5.2-2 a 5.2-7, para as diferentes condições de operação apresentadas na Tabela 5.2-3.

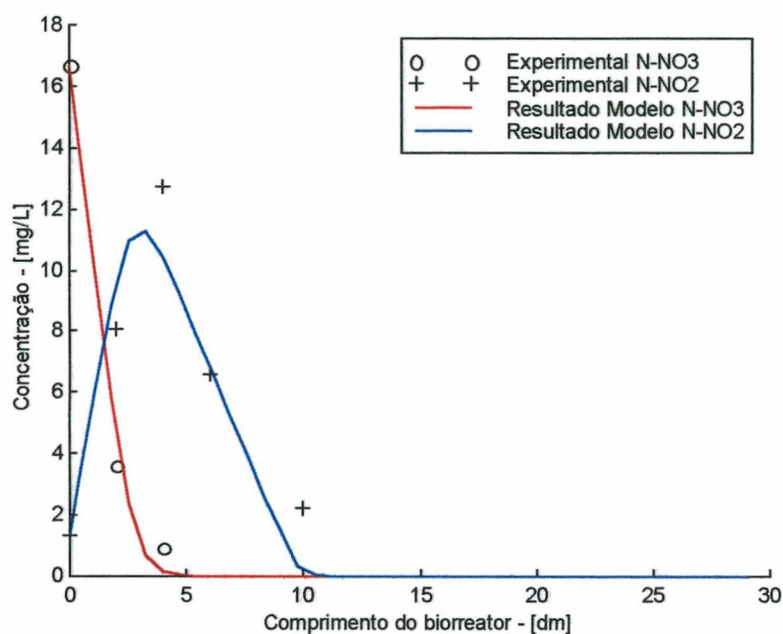


Figura 5.2-2 – Perfil de concentração de nitrato -  $\text{N-NO}_3^-$  - e nitrito -  $\text{N-NO}_2^-$  - ao longo do biorreator para o Caso 01.

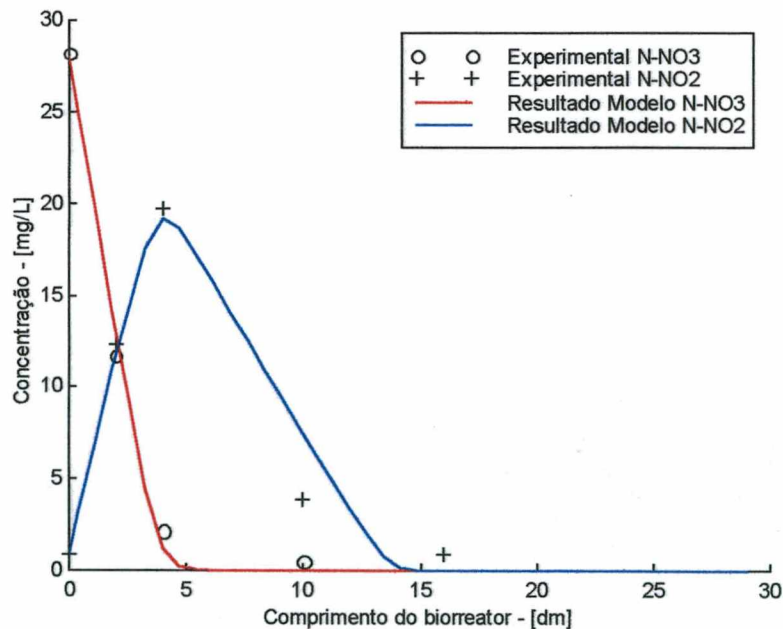


Figura 5.2-3 – Perfil de concentração de nitrato -  $\text{N-NO}_3^-$  - e nitrito -  $\text{N-NO}_2^-$  - ao longo do biorreator para o Caso 02.



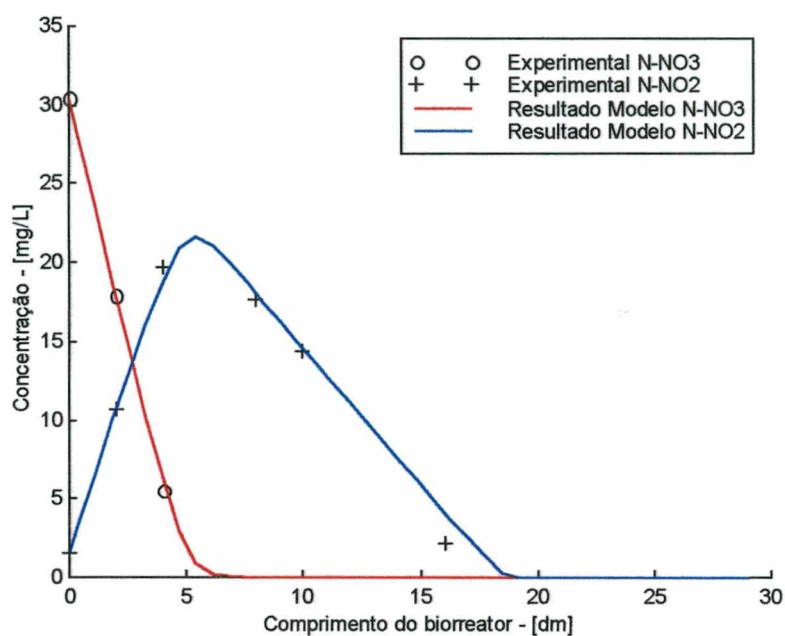


Figura 5.2-4 – Perfil de concentração de nitrato -  $\text{N-NO}_3^-$  - e nitrito -  $\text{N-NO}_2^-$  - ao longo do biorreator para o Caso 03.

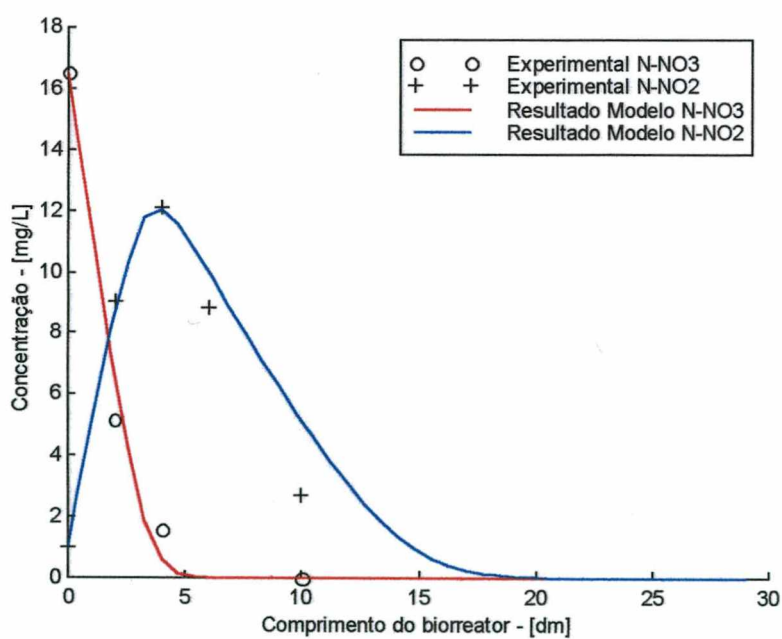


Figura 5.2-5 – Perfil de concentração de nitrato -  $\text{N-NO}_3^-$  - e nitrito -  $\text{N-NO}_2^-$  - ao longo do biorreator para o Caso 04.

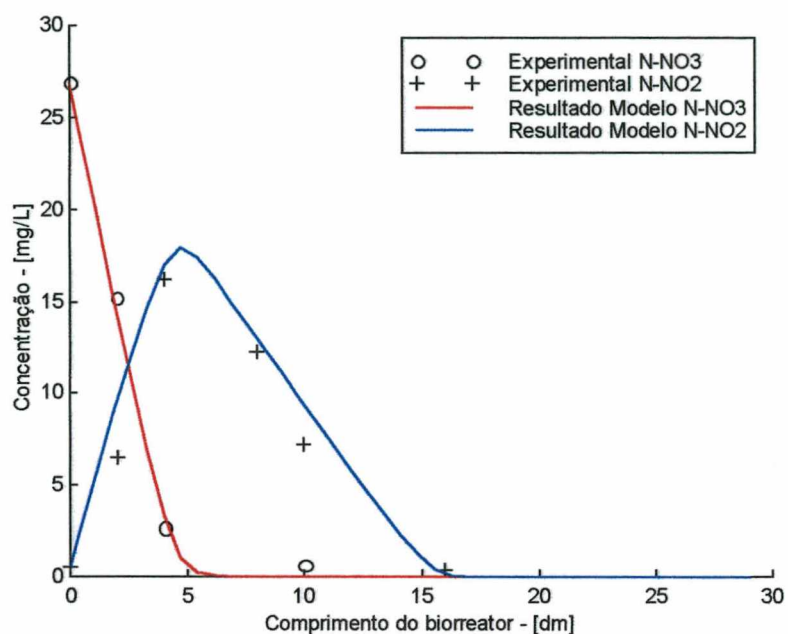


Figura 5.2-6 – Perfil de concentração de nitrato -  $\text{N-NO}_3^-$  - e nitrito -  $\text{N-NO}_2^-$  - ao longo do biorreator para o Caso 05.

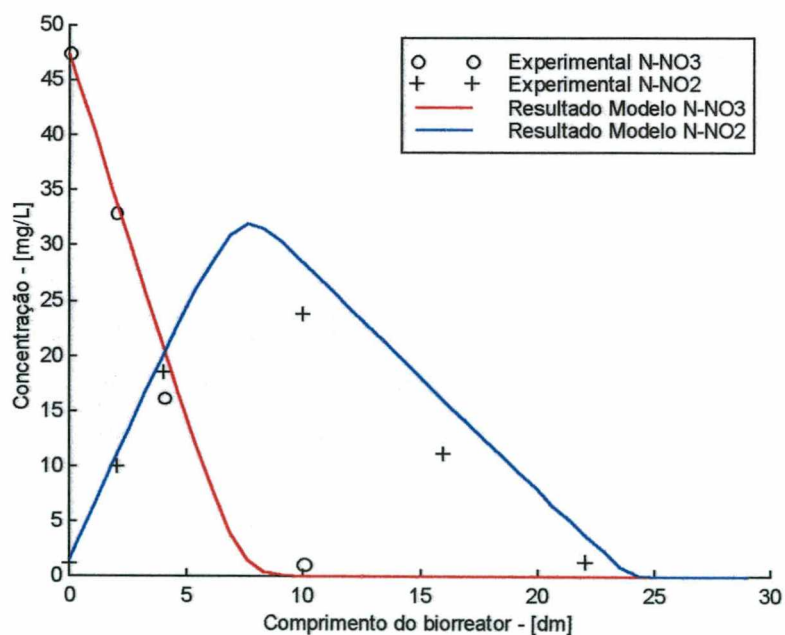


Figura 5.2-7 – Perfil de concentração de nitrato -  $\text{N-NO}_3^-$  - e nitrito -  $\text{N-NO}_2^-$  - ao longo do biorreator para o Caso 06.

Com base nesses resultados, é possível verificar que a constante da taxa de reação bioquímica não varia ao longo do reator, tanto para o nitrato como para a maioria dos experimentos do nitrito, mesmo na ausência de nitrato. Exceção pode ser observada no Caso 06 - maior concentração de alimentação - no qual os valores determinados numericamente são superiores aos obtidos experimentalmente. Este comportamento pode ser justificado pelo trabalho de Glass e Silvestein (1997), que faz referência ao fato de que, na ausência de nitrato, a constante da taxa de reação pode ser maior do que quando na presença.

Os desvios máximos obtidos no perfil de concentração com relação aos dados experimentais e a concentração máxima de nitrito obtida com relação à concentração de nitrato alimentada estão apresentados na Tabela 5.2-5. Os desvios máximos para o nitrato são calculados em relação à concentração de alimentação e para o nitrito em relação ao maior valor obtido experimentalmente.

Tabela 5.2-5 – Desvios máximos da concentração e relação da concentração máxima do nitrito obtida e a de nitrato alimentada.

	Desvio máximo para o $\text{N-NO}_3$ (%)	Desvio máximo para o $\text{N-NO}_2$ (%)	Concentração máxima de $\text{N-NO}_2 / \text{N-NO}_3$ alimentado (%)
Caso 01	7,2	17,3	68
Caso 02	4,3	4,5	69
Caso 03	2,3	10,2	70
Caso 04	5,5	6,1	66
Caso 05	3,2	16,2	69
Caso 06	14,0	25,0	67

Pode-se observar através da análise dos resultados a excelente concordância entre os resultados numéricos e experimentais. Essa concordância valida tanto o modelo proposto como o procedimento numérico utilizado, o que permite, assim, que outras situações sejam simuladas.

Tomando por base o Caso 03, são realizadas simulações variando-se a concentração de alimentação: 20 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L e 70 mg/L de  $\text{N-NO}_3^-$ .

Os resultados dos perfis de concentração de nitrato e nitrito estão apresentados nas Figuras 5.2-8 e 5.2-9, respectivamente.

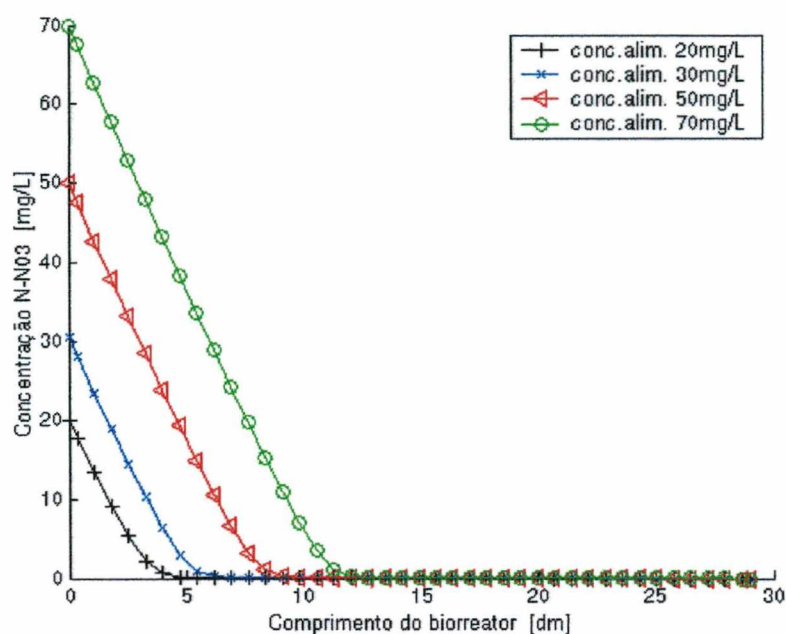


Figura 5.2-8 – Perfis de concentração de nitrato ao longo do reator para diferentes concentrações de  $\text{N-NO}_3^-$  na alimentação (Caso 03).

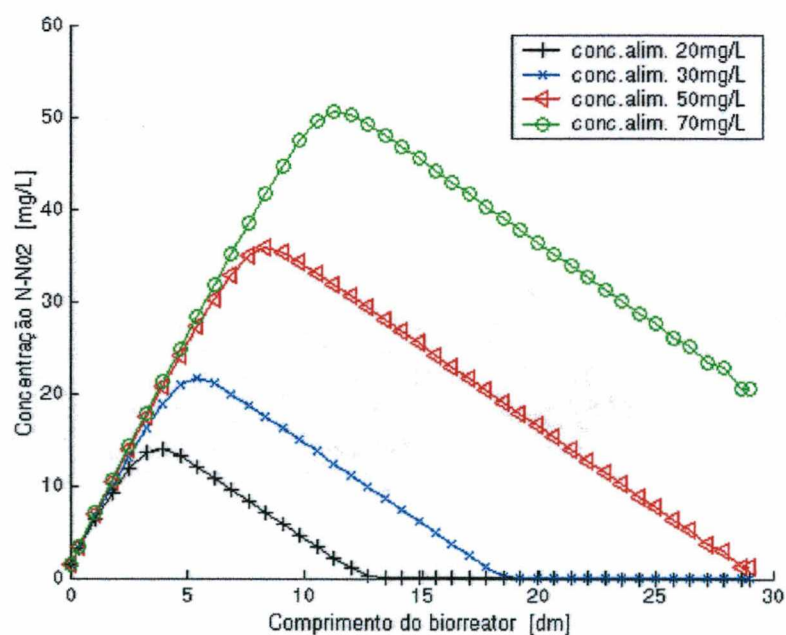


Figura 5.2-9 – Perfis de concentração de nitrito ao longo do reator para diferentes concentrações de  $\text{N-NO}_2^-$  na alimentação (Caso 03).



É possível verificar, então, que o nitrato será totalmente degradado no biorreator, mas, com concentrações de alimentação superior a 50 mg/L N-NO<sub>3</sub>, haverá residual de nitrito na saída do reator. Para 70 mg/L, esse valor será muito superior ao permitido na legislação ambiental.

Também para o Caso 03 são realizadas simulações, variando-se a vazão de alimentação: 123 mL/min, 255 mL/min e 390 mL/min. Estes valores correspondem a velocidades de 2,5; 5 e 8 vezes à velocidade mínima de fluidização ( $2,01 \cdot 10^{-3}$  m/s;  $4,17 \cdot 10^{-3}$  m/s e  $6,40 \cdot 10^{-3}$  m/s, respectivamente).

Em função das novas velocidades de entrada, são calculadas as porosidades do leito através das equações apresentadas no item 5.1.1.2. Para a velocidade de  $2,01 \cdot 10^{-3}$  m/s, a porosidade do leito é de 0,61 e para de  $6,40 \cdot 10^{-3}$  m/s é de 0,78.

Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.2-10 e 5.2-11, para o nitrato e nitrito, respectivamente.

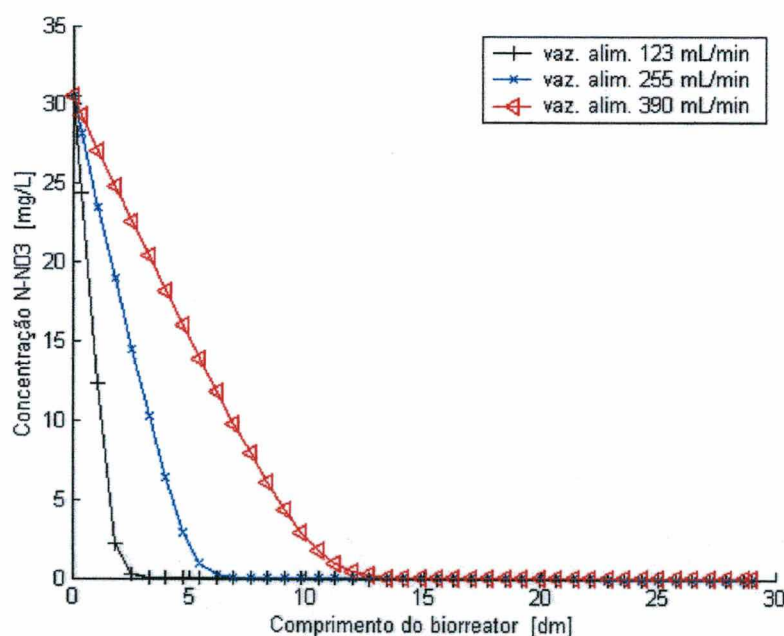


Figura 5.2-10 – Perfis de concentração de nitrato ao longo do reator para diferentes vazões de alimentação (Caso 03).

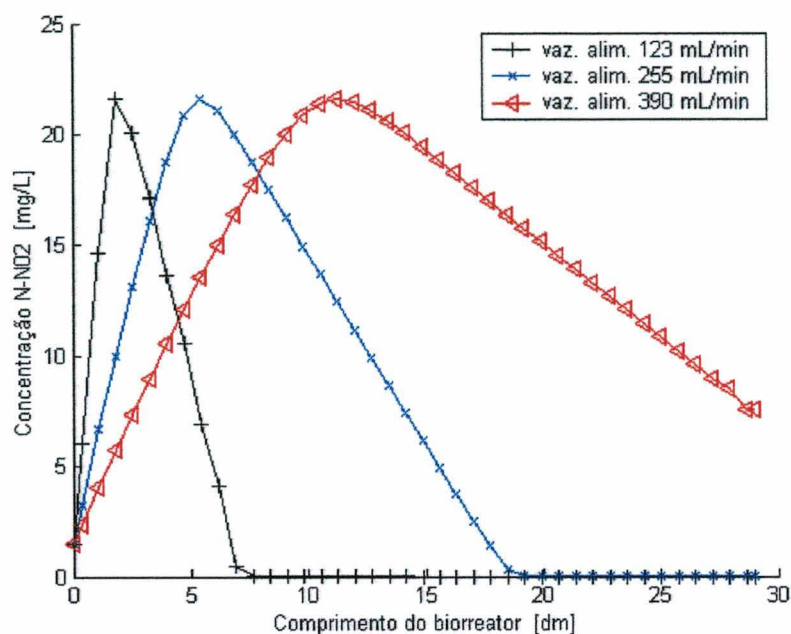


Figura 5.2-11 – Perfis de concentração de nitrito ao longo do reator para diferentes vazões de alimentação (Caso 03).

Esses resultados demonstram que, mesmo com vazão de alimentação bastante alta, não haverá resíduo de nitrato na saída do reator. No entanto, para vazão de 390 mL/min, a concentração de nitrito na saída do reator é de 7,6 mg/L de  $\text{N-NO}_2^-$ , valor bastante próximo do máximo permitido pela legislação.

Analisando-se as Figuras 5.2-10 e 5.2-11, verifica-se que quanto maior a vazão de alimentação, menor é o tempo de residência no biorreator, dificultando a biodegradação tanto do nitrato quanto do nitrito.

Para esse mesmo caso (Caso 03) são realizadas simulações variando-se o diâmetro do biorreator: 3,0 cm; 3,6 cm e 4,5 cm.

Os perfis de concentração para o nitrato e nitrito estão apresentados nas Figuras 5.2-12 e 5.2-13, respectivamente.

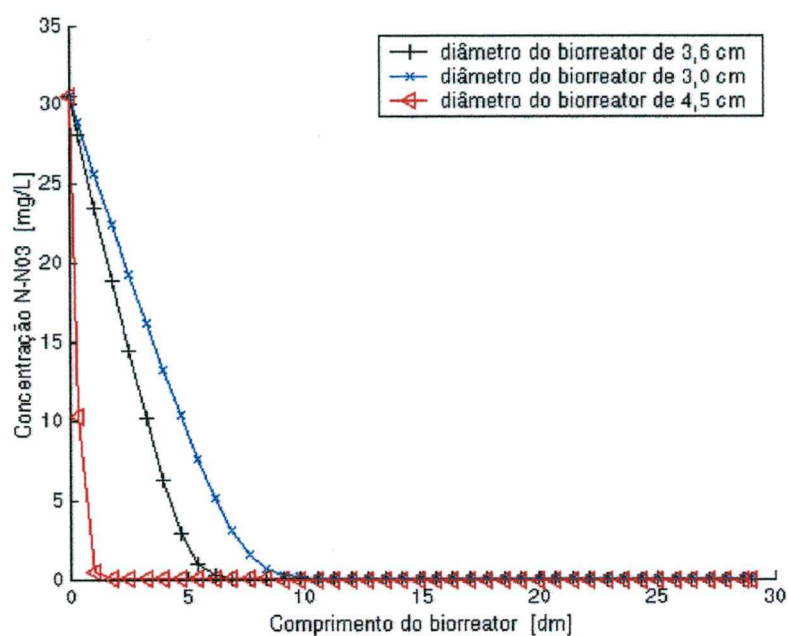


Figura 5.2-12 – Perfis de concentração de nitrato para diferentes diâmetros do biorreator (Caso 03).

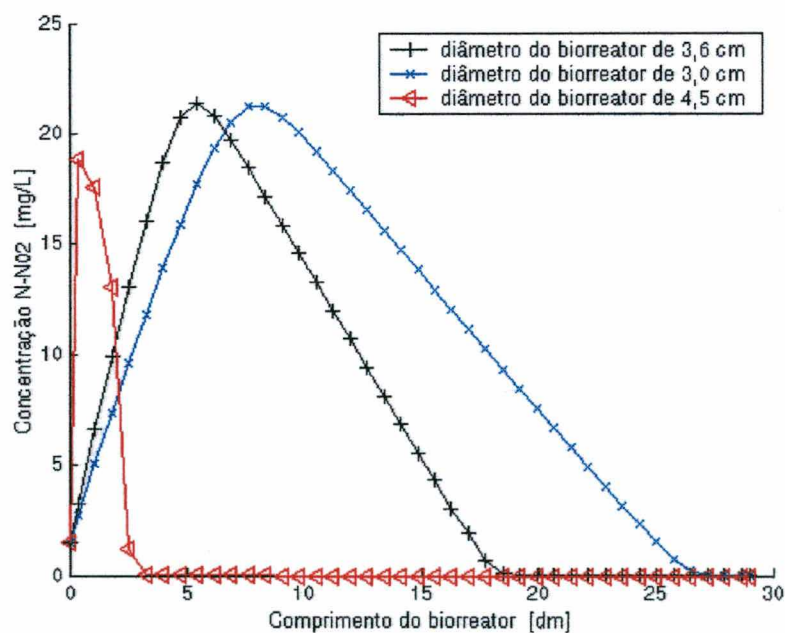


Figura 5.2-13 – Perfis de concentração de nitrito para diferentes diâmetros do biorreator (Caso 03).

Analisando-se as Figuras 5.2-12 e 5.2.13, verifica-se que quanto menor o diâmetro do biorreator, menor é a biodegradação no interior do biofilme, isso porque menor diâmetro implica em maior velocidade de fluidização - vazão de alimentação foi mantida constante - consequentemente menor tempo de residência prejudicando a biodegradação.

Simulações variando a altura do biorreator são realizadas: altura de 15 dm, 20 dm e 29 dm, mantendo-se as condições hidrodinâmicas. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.2-14 e 5.2-15, para o nitrato e nitrito, respectivamente.

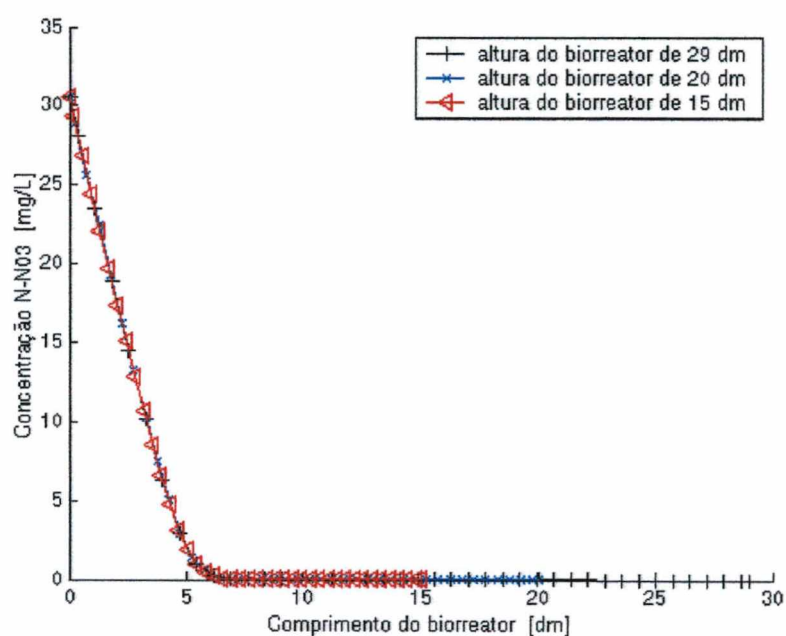


Figura 5.2-14 – Perfis de concentração de nitrato para diferentes alturas do biorreator (Caso 03).



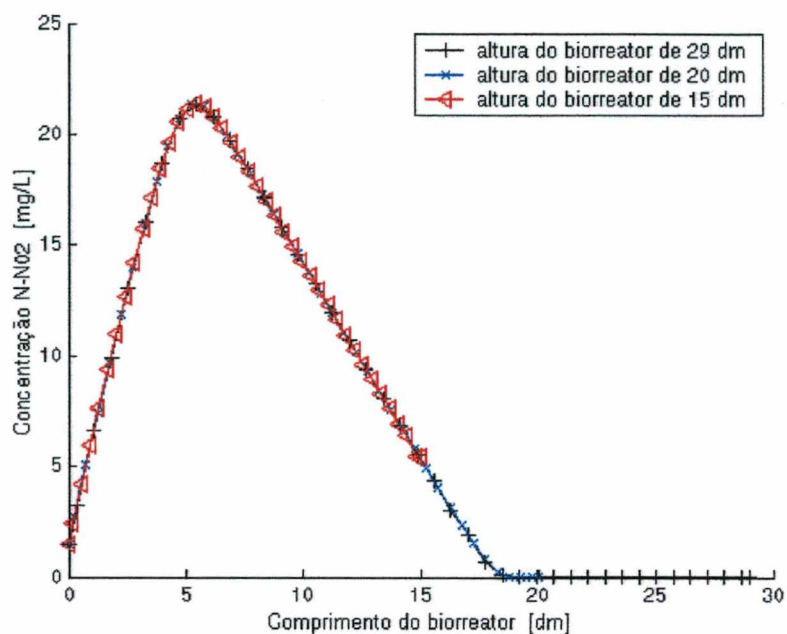


Figura 5.2-15 – Perfis de concentração de nitrito para diferentes alturas do biorreator (Caso 03).

Estes resultados demonstram que a condição de contorno utilizada na saída do reator( derivada nula) está bem empregada, pois as três curvas estão coincidentes; e que um reator com 20 dm de comprimento é suficiente para garantir uma boa degradação tanto do nitrato quanto do nitrito, nestas condições de operação.

### 5.3 DESNITRIFICAÇÃO EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO COM SUPORTE DE AREIA E FONTE DE CARBONO ETANOL (Grenn *et al.*, 1995).

Grenn *et al.* (1995) apresentam os resultados obtidos em um reator biológico de leito fluidizado que opera com volume de 8,9 L e possui um diâmetro interno de 9 cm.

O material suporte utilizado é a areia e suas características físicas estão mostradas na Tabela 5.3-1.

Tabela 5.3-1. Características físicas do suporte – partículas de areia.

Diâmetro médio	860 $\mu\text{m}$
Massa específica	2,65 g/L

A solução de alimentação possui 100 mg/L de nitrato e 70 mg/L de etanol, o que garante, segundo os autores, que o único substrato limitante seja o nitrato.

A vazão de alimentação é de 3,5 L/min.

O regime de operação assumido para o reator é o regime empistonado (“plug flow”). Esse regime é verificado em um experimento de traçador.

Os autores apresentam os perfis de concentração de nitrato e nitrito ao longo do reator sob diferentes condições de tempo de retenção (5 min a 1,5 min), ou seja, diferentes taxas de recirculação : nenhuma, 0,5 L/min e 1,7 L/min.

Os parâmetros do processo necessários para a determinação do perfil axial de nitrato e nitrito ao longo do reator, para diferentes experimentos, são apresentados na Tabela 5.3-2. Também são apresentados os parâmetros necessários para avaliar as condições restritivas específicas da microescala e macroescala associados ao modelo.

Os valores marcados com um asterisco (\*) são valores fornecidos por Grenn *et al.* (1995) e os marcados por dois asteriscos (\*\*) são obtidos por correlações apresentadas no item 5.1.

Seguindo a metodologia empregada no item 5.1, são determinados os parâmetros cinéticos -  $R_{mNO_3} a_v|_{\gamma_K}$ ,  $K_{NO_3}$ ,  $R_{mNO_2} a_v|_{\gamma_K}$ ,  $K_{NO_2}$  - a partir dos dados apresentados por Grenn *et al.* (1995), conforme Apêndice B. Os valores de concentração e os parâmetros cinéticos são dados em concentração de nitrato ( $NO_3^-$ ) e nitrito ( $NO_2^-$ ).

Tabela 5.3-2 – Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração e das condições restritivas específicas.

Parâmetros		
*NO <sub>3</sub> na alimentação	[kg/m <sup>3</sup> ]	1,00 10 <sup>-1</sup>
*NO <sub>2</sub> na alimentação	[kg/m <sup>3</sup> ]	0,0
* Conc. biomassa	[g/L] Vss	16,0
* $\varepsilon_{\beta} \langle v_{\beta} \rangle^{\beta}$	[m/s]	9,1 10 <sup>-3</sup>
* $Deff _{\gamma\kappa} NO_3$	[m <sup>2</sup> /s]	8,15 10 <sup>-10</sup>
* $Deff _{\gamma\kappa} NO_2$	[m <sup>2</sup> /s]	8,15 10 <sup>-10</sup>
** $K_{NO_3}$	[kg/m <sup>3</sup> ]	1,67 10 <sup>-2</sup>
** $K_{NO_2}$	[kg/m <sup>3</sup> ]	3,2 10 <sup>-4</sup>
** $R_{mNO_3} a_v _{\gamma\kappa}$	[kg/m <sup>3</sup> s]	2,70 10 <sup>-3</sup>
** $R_{mNO_2} a_v _{\gamma\kappa}$	[kg/m <sup>3</sup> s]	1,77 10 <sup>-3</sup>
* Espessura do biofilme	[m]	1,6 10 <sup>-4</sup>
* $d_s$	[m]	8,6 10 <sup>-4</sup>
** $\varepsilon_{\beta}$		0,50
** $h$	[m/s]	5,3 10 <sup>-5</sup>
** $\varepsilon_{\beta} D^*$	[m <sup>2</sup> /s]	5,0 10 <sup>-5</sup>

A difusividade efetiva na microescala  $Deff|_{\gamma\kappa}$ , calculada conforme correlação apresentada no item 5.1.1.3, Equação (5.1-8), para uma  $\mathcal{D}_{NO_3w}$  de 1,5 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s, possui o valor de 6,9 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, valor semelhante ao fornecido por Grenn *et al.* (1995).

Dessa forma, são analisadas as condições restritivas específicas e obtidos os perfis de concentração.

Os valores das condições restritivas específicas são apresentadas na Tabela 5.3-3.



Tabela 5.3-3 Valores das condições restritivas específicas.

Condições restritivas específicas da microescala	
Equação	
A.1-30a NO <sub>3</sub>	1,3
A.1-30b NO <sub>3</sub>	2,3
A.1-55a NO <sub>2</sub>	3,8
A.1-55b NO <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^1$
Condições restritivas específicas da macroescala	
A.2-36	$1,8 \cdot 10^{-1}$
A.2-37	$1,2 \cdot 10^{-1}$
A.2-38	$6,8 \cdot 10^{-8}$
A.2-42 NO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-2}$
A.2-82 NO <sub>2</sub>	$1,8 \cdot 10^{-2}$

As condições restritivas específicas, dadas pelas Equações (A.1-30a) e (A.1-55a), são calculadas para valores de concentração inicial de nitrato -  $5,55 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3 \text{ NO}_3$  (55,5 mg/L NO<sub>3</sub>) - do experimento com recirculação de 1,7 L/min e a concentração máxima de nitrito no experimento sem recirculação, respectivamente.

As condições restritivas específicas da microescala para o nitrato são totalmente garantidas. A restrição dada pela Equações (A.1-30a) para o nitrato tem seu valor superior ao valor estabelecido como limite ou seja, maior que 10, quando a concentração de nitrato é inferior a  $8 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$  (0,8 mg/L), valor esse inferior a  $K_S$ .

Para o nitrito, a condição restritiva específica dada pela Equações (A.1-55a) só é garantida para valores de concentração de nitrito acima de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$  (0,5 mg/L) NO<sub>2</sub>, valor esse que é maior que  $K_S$ . A condição restritiva específica dada pela Equações (A.1-55b) para o nitrito é um pouco superior ao valor limite.

Quando essas condições restritivas específicas da microescala ultrapassam um pouco o valor limite estabelecido, ou seja, o *módulo de Thiele* para os casos limites é maior que 10, o modelo desenvolvido pode não representar com precisão o sistema estudado, já que não se pode garantir que o desvio espacial da concentração é menor comparativamente à média intrínseca na fase fluida, em todos os pontos do biorreator.

O perfil de concentração de nitrato e nitrito ao longo do biorreator é obtido para diferentes condições de recirculação. Os resultados estão apresentados nas Figura 5.3-1 a 5.3-6. Esses resultados são apresentados em concentração de  $\text{NO}_3^-$  e de  $\text{NO}_2^-$  pois é desta forma que os autores os apresentam.

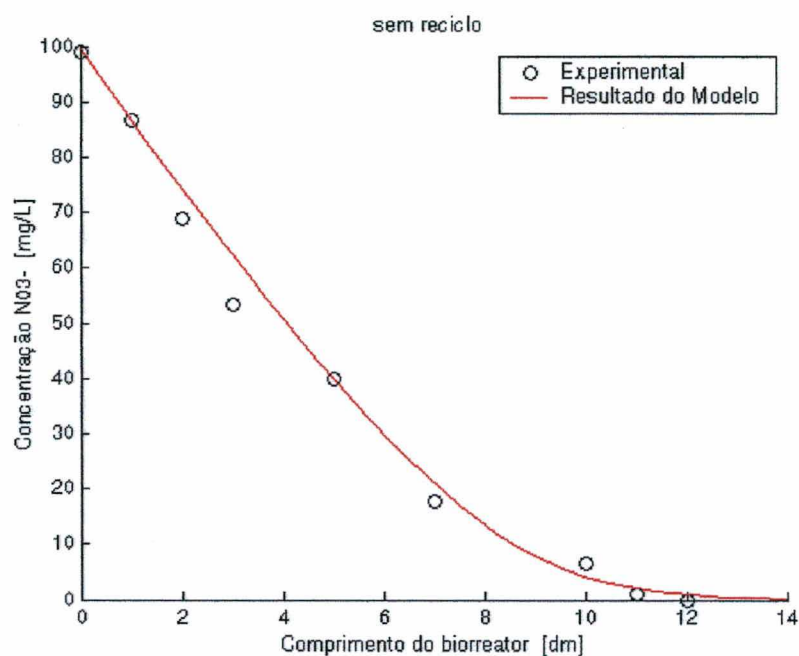


Figura 5.3-1 – Perfil de concentração de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) ao longo do biorreator sem recirculação.

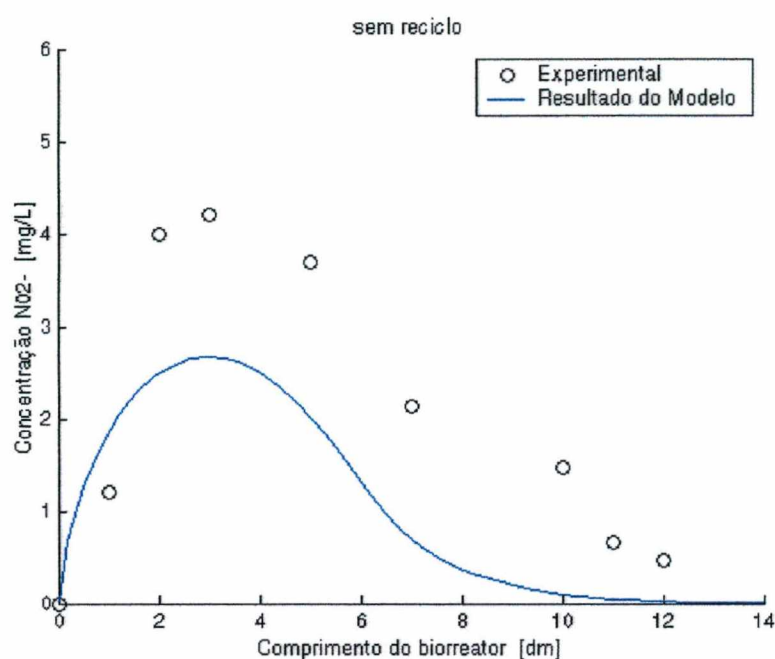


Figura 5.3-2 – Perfil de concentração de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) ao longo do biorreator sem recirculação.

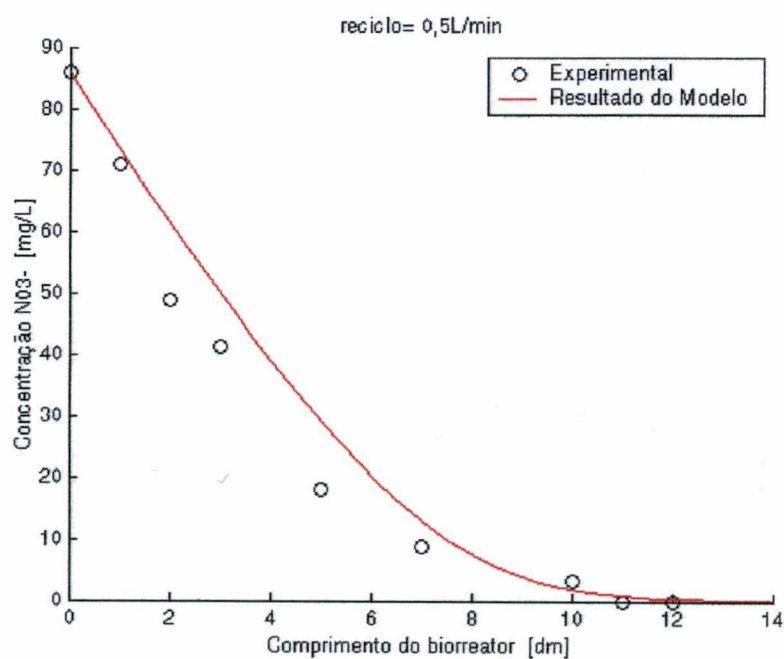


Figura 5.3-3 – Perfil de concentração de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) ao longo do biorreator com recirculação de 0,5 L/min.

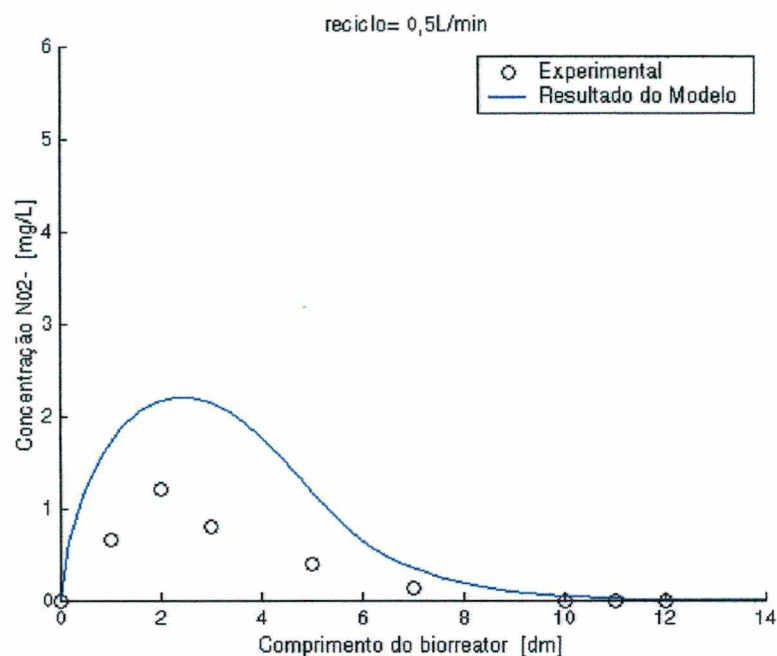


Figura 5.3-4 – Perfil de concentração de nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ao longo do biorreator com recirculação de 0,5 L/min.

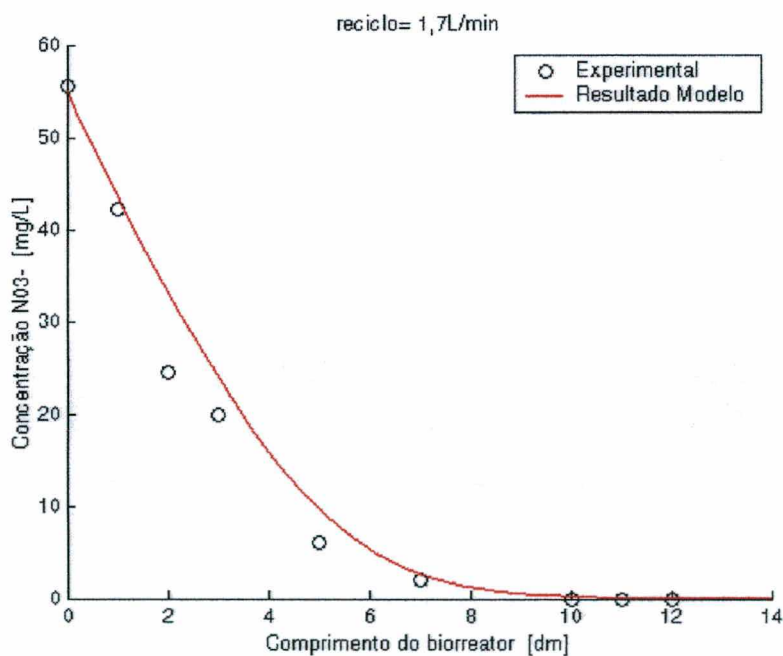


Figura 5.3-5 – Perfil de concentração de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ao longo do biorreator com recirculação de 1,7 L/min.

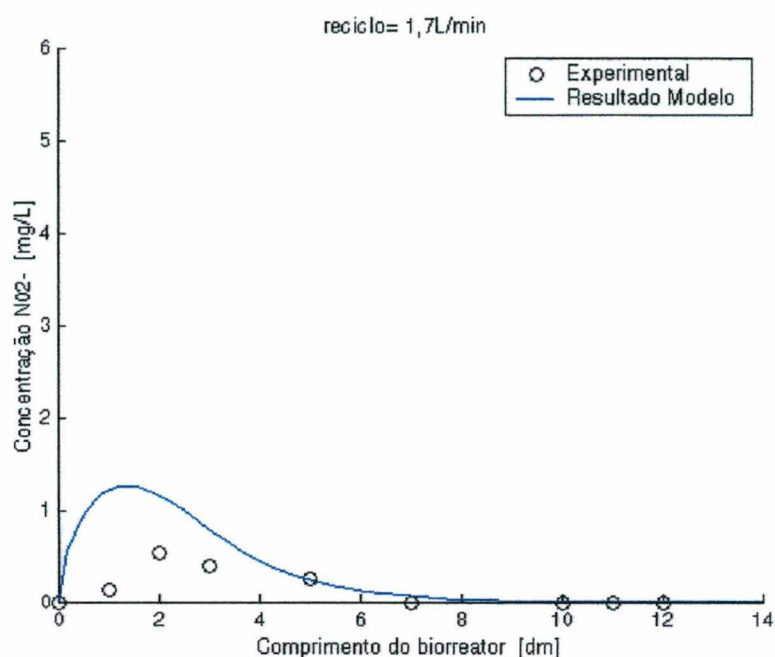


Figura 5.3-6 – Perfil de concentração de nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ao longo do biorreator com recirculação de 1,7 L/min.

Nas Figuras 5.3-1, 5.3-3 e 5.3-5 são apresentados os perfis da concentração de nitrato para os três casos estudados.

É possível observar que o modelo representa com precisão os perfis de concentração ao longo do reator. Os desvios máximos da concentração de nitrato obtidos numericamente em relação aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 5.3-4. Estes desvios são calculados em relação à concentração de alimentação.

Tabela 5.3-4 – Desvios máximos da concentração de nitrato.

	Desvios máximos para o NO <sub>3</sub> (%)
Sem recirculação	8,9
Recirculação de 0,5 L/min	32,0
Recirculação de 1,7 L/min	9,4



Nas Figuras 5.3-2, 5.3-4 e 5.3-6 são apresentados os perfis da concentração de nitrito para os três casos estudados. Nesses perfis verifica-se uma boa predição do comportamento da biodegradação/produção do nitrito. A diferença encontrada entre os resultados numéricos e os encontrados experimentalmente pode ser justificada em função de as condições restritivas específicas da microescala ultrapassarem um pouco o limite estabelecido nas Equações (A.1.55-b) e em função da dificuldade de determinação precisa dos parâmetros cinéticos do nitrito.

#### 5.4 DESNITRIFICAÇÃO EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO COM SUPORTE DE CARVÃO ATIVADO E FONTE DE CARBONO MELAÇO (Coelhoso *et al.*, 1992).

Coelhoso *et al.* (1992) apresentam os resultados de desnitrificação em um reator biológico de leito fluidizado que é o mesmo utilizado no item 5.2.

O material suporte utilizado é o carvão ativado e suas características físicas estão mostradas na Tabela 5.4-1.

Tabela 5.4-1. Características físicas do suporte – partículas de carvão ativado.

Diâmetro médio	1,69 mm
Massa específica	1,18 mg/cm <sup>3</sup>

A alimentação do reator é obtida pela adição na corrente de água de solução concentrada de melaço e solução contendo nitrato de sódio, fosfato de sódio e fosfato de potássio. A composição da alimentação é apresentada na Tabela 5.4-2.

Tabela 5.4-2 Composição da alimentação

Composição alimentação	
Melaço	1,1 g/L
NaNO <sub>3</sub>	0,2 g/L
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,01 g/L
NaHPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	0,02 g/L

A vazão de alimentação é de 560 mL/min.

Detalhes do processo para colocar em operação o reator e da metodologia analítica empregada para determinar as concentrações dos substratos são apresentados por Coelhoso *et al.* (1992).

Com a utilização de carvão ativado como suporte, é observado, segundo os autores, uma homogeneidade na espessura do biofilme ao longo do reator, diferentemente do que ocorre quando o suporte é areia. Isso é devido à semelhança de densidade entre o biofilme e o suporte, à porosidade e rugosidade do suporte.

Na Tabela 5.4-3 são apresentados os parâmetros do processo necessários para a determinação do perfil axial de nitrato ao longo do reator para os diferentes experimentos. Também são apresentados os parâmetros necessários para avaliar as condições restritivas específicas da microescala e macroescala associadas ao modelo.

Tabela 5.4-3 – Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração e das condições restritivas específicas.

Parâmetros	Caso 01	Caso 02	Caso 03
*N-NO <sub>3</sub> na alimentação [kg/m <sup>3</sup> ]	2,16 10 <sup>-2</sup>	2,86 10 <sup>-2</sup>	4,06 10 <sup>-2</sup>
*N-NO <sub>2</sub> na alimentação [kg/m <sup>3</sup> ]	6,0 10 <sup>-4</sup>	2,0 10 <sup>-4</sup>	6,0 10 <sup>-4</sup>
*Conc. biomassa [g/L]	13,3	11,2	13,8
* $\varepsilon_{\beta} \langle v_{\beta} \rangle^{\beta}$ [m/s]	9,0 10 <sup>-3</sup>	9,0 10 <sup>-3</sup>	9,0 10 <sup>-3</sup>
* $\mathcal{D}_{NO_3w}$ [m <sup>2</sup> /s]	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>
* $\mathcal{D}_{NO_2w}$ [m <sup>2</sup> /s]	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>	1,5 10 <sup>-9</sup>
** $K_{NO_3}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	5,00 10 <sup>-4</sup>	5,00 10 <sup>-4</sup>	5,00 10 <sup>-4</sup>
** $K_{NO_2}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	5,00 10 <sup>-4</sup>	5,00 10 <sup>-4</sup>	5,00 10 <sup>-4</sup>
** $R_{mNO_3} a_v _{\gamma K}$ [kg/m <sup>3</sup> s]	2,16 10 <sup>-3</sup>	2,15 10 <sup>-3</sup>	2,53 10 <sup>-3</sup>
** $R_{mNO_2} a_v _{\gamma K}$ [kg/m <sup>3</sup> s]	1,2 10 <sup>-3</sup>	1,2 10 <sup>-3</sup>	1,4 10 <sup>-3</sup>
* Espessura do biofilme [m]	8,08 10 <sup>-4</sup>	7,87 10 <sup>-4</sup>	6,86 10 <sup>-4</sup>
* $d_s$ [m]	1,6 10 <sup>-3</sup>	1,6 10 <sup>-3</sup>	1,6 10 <sup>-3</sup>
* $\varepsilon_{\beta}$	0,74	0,78	0,77
** $h$ [m/s]	3,43 10 <sup>-5</sup>	3,45 10 <sup>-5</sup>	3,54 10 <sup>-5</sup>
** $\varepsilon_{\beta} D^*$ [m <sup>2</sup> /s]	5,61 10 <sup>-4</sup>	7,10 10 <sup>-4</sup>	6,20 10 <sup>-4</sup>

\* valores fornecidos pelos autores, \*\* valores calculados .



Na Tabela 5.4-4 são apresentados os valores de cada uma das condições restritivas específicas.

Tabela 5.4-4 Valores das condições restritivas específicas.

Condições restritivas específicas da microescala			
Equação	Caso 01	Caso 02	Caso 03
A.1-30a NO <sub>3</sub>	6,6	5,5	4,4
A.1-30b NO <sub>3</sub>	$4,3 \cdot 10^1$	$4,2 \cdot 10^1$	$4,0 \cdot 10^1$
A.1-55a NO <sub>2</sub>	8,4	9,7	5,8
A.1-55b NO <sub>2</sub>	$3,2 \cdot 10^1$	$3,1 \cdot 10^1$	$3,0 \cdot 10^1$
Condições restritivas específicas da macroescala			
A.2-36	$6,9 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$7,1 \cdot 10^{-1}$
A.2-37	$7,8 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-1}$
A.2-38	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
A.2-42 NO <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
A.2-82 NO <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$

As condições restritivas específicas dadas pelas Equações (A.1-30a) e (A.1-55a) são calculadas para valores de concentração inicial de nitrato e a concentração máxima de nitrito em cada experimento : 7,2 ; 5,2 e 13 mg/L, respectivamente.

As condições restritivas específicas dadas pelas Equações (A.1-30a) e (A.1-55a), para o nitrato e nitrito, só são garantidas para valores de concentração de nitrato e nitrito acima de 8 mg/L e 5 mg/L, respectivamente. Esses valores são maiores que os respectivos  $K_s$ . As condições restritivas específicas dadas pela Equações (A.1-30b), para o nitrato, e (A.1-55b), para o nitrito, ultrapassam o valor limite estabelecido que é 10.

As concentrações máximas de nitrato, nos Casos 01, 02 e 03, são iguais a 21,6 ; 28,6 e 40,6 mg/L, respectivamente, garantindo concentrações superiores a 8 mg/L em uma representativa extensão na região de degradação do nitrato.

Já as concentrações máximas de nitrito, nos Casos 01, 02 e 03, são 7,2; 5,2 e 13 mg/L, respectivamente, não garantindo concentrações superiores a 5 mg/L em grande extensão da região de produção e degradação do nitrito.

Desta forma, o modelo será utilizado para prever o perfil de concentração do nitrato no interior do biorreator, sendo os resultados obtidos numericamente comparados com os resultados experimentais apresentados por Coelho *et al.* (1992).

Os perfis da concentração de nitrato ao longo do biorreator, para os Casos 01, 02 e 03, são apresentados nas Figuras 5.4-1 a 5.4-3.

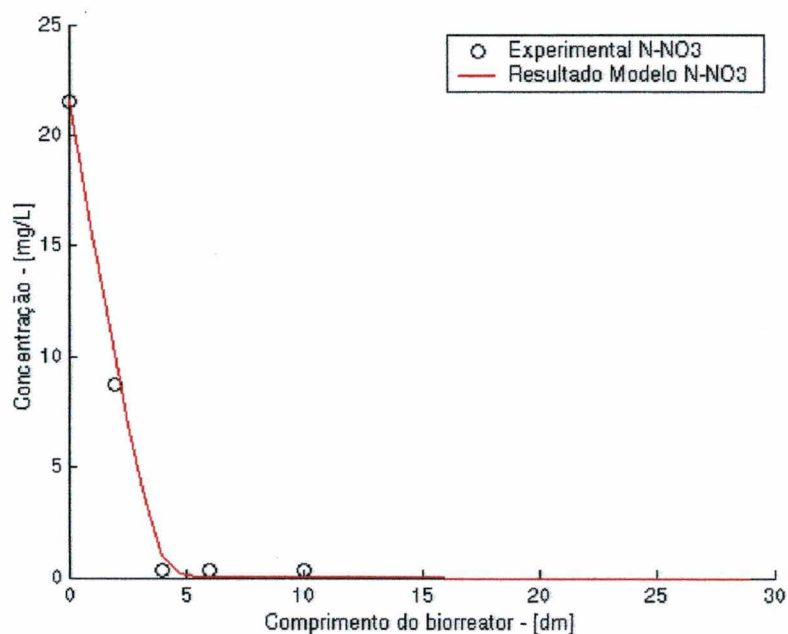


Figura 5.4-1 – Perfil de concentração de nitrato -  $\text{N-NO}_3^-$  - ao longo do biorreator para o Caso 01.

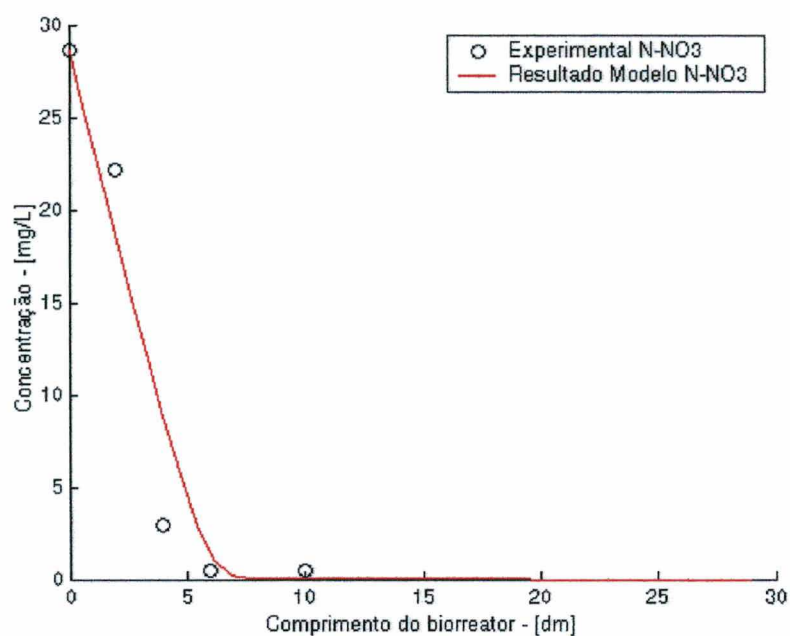


Figura 5.4-2 – Perfil de concentração de nitrato -  $\text{N-NO}_3^-$  - ao longo do biorreator para o Caso 02.

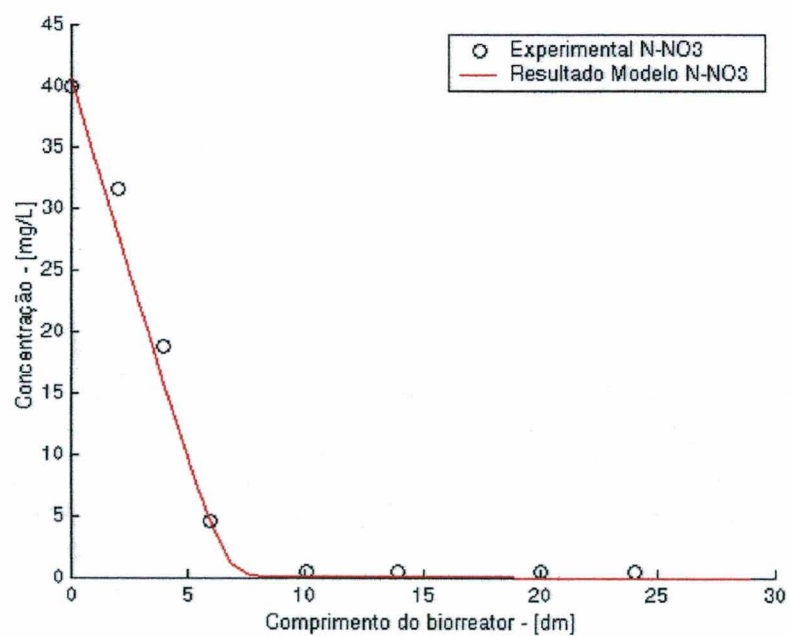


Figura 5.4-3 – Perfil de concentração de nitrato -  $\text{N-NO}_3^-$  - ao longo do biorreator para o Caso 03.

Observando as Figuras 5.4-1, 5.4-2 e 5.4-3, é possível verificar que o resultados obtidos numericamente estão em conformidade com os resultados experimentais.

Os desvios máximos da concentração de nitrato obtidos numericamente em relação aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 5.4-5. Estes desvios são calculados em relação à concentração de alimentação.

Tabela 5.4-5 – Desvios máximos da concentração de nitrato.

	Desvios máximos para o $\text{NO}_3$ (%)
Caso 01	5,3
Caso 02	20,6
Caso 03	8,3

Analisando-se os resultados apresentados nos itens 5.2, 5.3 e 5.4, pode-se concluir que o modelo desenvolvido permite predizer com boa precisão o perfil de concentração no interior de um biorreator de leito fluidizado, apresentando muito boa concordância com os dados experimentais. Através desse estudo, é possível se determinar as condições restritivas específicas para garantir a validade do modelo de uma equação e utilizar o modelo desenvolvido para predizer o desempenho do biorreator para diferentes condições operacionais.



## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A presente Tese de Doutorado tem como objetivo principal o desenvolvimento do modelo completo de uma única equação para descrever a transferência de massa no processo de biodegradação de efluentes líquidos em reatores com biofilme, utilizando a metodologia da Média no Volume (Whitaker, 1999). O modelo considera as diferentes escalas de heterogeneidade que caracterizam o biorreator, com a finalidade de conhecer a influência que os parâmetros, que governam o fenômeno de transporte de massa com reação no interior do biofilme, têm na determinação dos coeficientes efetivos presentes nas equações governantes.

Para avaliar o modelo desenvolvido na Tese, foi estudado o processo de desnitrificação em reatores de leito fluidizado com o objetivo de obter os perfis de concentração de nitrato e nitrito ao longo do biorreator. Os resultados foram comparados com resultados apresentados na literatura.

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos em três processos de desnitrificação:

1. Desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de areia e fonte de carbono melaço.
2. Desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de areia e fonte de carbono etanol.
3. Desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de carvão e fonte de carbono melaço.

No desenvolvimento do modelo, algumas condições restritivas são assumidas, impondo que condições específicas associadas ao modelo devam ser garantidas para que o modelo possa prever o perfil de concentração no interior do biorreator com precisão. Isso é verificado em cada caso estudado.



Para a solução desses problemas a metodologia numérica empregada é o Método de Volumes Finitos com arranjo de variáveis co-localizadas e função de interpolação WUDS.

No estudo da desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de areia e fonte de carbono melaço, diferentes condições operacionais foram estudadas e em todos os casos as condições restritivas associadas ao modelo, tanto na microescala quanto na macroescala, foram garantidas. Os resultados obtidos apresentaram excelente concordância com os resultados experimentais. O desvio máximo de concentração de nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) em relação à concentração de alimentação é de 14% e o de nitrato ( $\text{N-NO}_2^-$ ) em relação à máxima concentração obtida experimentalmente é de 25%.

Na condição de operação do biorreator é observada a formação de grande quantidade de nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ), chegando a valores de 70% da concentração de nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) da alimentação. Este máximo ocorre quando a concentração de nitrato é zero e isso se deve a grande diferença entre as constantes cinéticas de degradação do nitrato e nitrito.

Para um dos casos estudados (Caso 03), foi realizada, uma análise da sensibilidade paramétrica de algumas variáveis do processo:

1. a concentração de alimentação: 20 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L e 70 mg/L de  $\text{N-NO}_3^-$ . Verifica-se, mesmo em concentrações altas, que o nitrato é totalmente degradado no biorreator, mas, com concentração de alimentação superior a 50 mg/L, haverá residual de nitrito na saída do reator e para 70 mg/L haverá valor superior ao permitido na legislação ambiental.
2. vazão de alimentação: 123 mL/min, 255 mL/min e 390 mL/min. Os resultados demonstram que, quanto maior a velocidade de alimentação, menor o tempo de residência no biorreator, dificultando a biodegradação. Mesmo assim, com velocidades altas de alimentação, não ocorre resíduo de nitrato na saída do reator, mas ocorre resíduo de nitrito quando a velocidade de alimentação é 8 vezes a velocidade mínima de fluidização. Este resíduo é próximo ao máximo permitido pela legislação.
3. diâmetro do reator: 3 cm; 3,6 cm e 4,5 cm. Os resultados demonstram que quanto maior o diâmetro do reator, mantendo-se a vazão de alimentação constante, um menor comprimento de biorreator é requerido para uma total biodegradação. Isso porque maior diâmetro corresponde a uma menor velocidade de alimentação, resultando em um maior tempo de residência favorecendo a biodegradação.

4. Comprimento do biorreator: 15 dm, 20 dm e 29 dm. Os resultados demonstram que a condição de contorno utilizada na saída do reator está bem empregada; e que um reator com 20 dm de comprimento é suficiente para garantir uma boa degradação do nitrato e nitrito nesse caso.

No estudo da desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de areia e fonte de carbono etanol, diferentes taxas de recirculação foram estudadas: nenhuma, 0,5 l/min e 1,7l/min. As condições restritivas específicas associadas ao modelo, para o nitrato são garantidas e, para o nitrito, ultrapassam um pouco o limite estabelecido.

Os perfis de concentração de nitrato para as diferentes taxas de recirculação representam com excelente concordância os dados experimentais, sendo o desvio máximo para o nitrato, em relação à concentração de alimentação, é de 32%. Para o nitrito, os perfis apresentam uma boa concordância. A diferença encontrada entre os resultados numéricos e os experimentais pode ser justificada em função de as condições restritivas específicas da microescala ultrapassarem um pouco o limite estabelecido e em função da dificuldade de determinação precisa dos parâmetros cinéticos do nitrito.

Através desses resultados, é possível observar que a concentração máxima de nitrito no interior do biorreator é bastante baixa em relação à concentração de nitrato da alimentação e que esta concentração máxima ocorre quando ainda existe concentração significativa de nitrato no biorreator. Isso é devido à semelhança das constantes cinéticas de biodegradação das duas espécies químicas.

No estudo da desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de carvão e fonte de carbono melaço, diferentes condições operacionais foram estudadas. As condições restritivas associadas ao modelo na microescala, para o nitrato, foram garantidas em uma representativa extensão na região de degradação do nitrato; e para o nitrito, não o foram. Dessa forma o modelo só é capaz de prever com boa precisão o perfil de concentração de nitrato no interior do biorreator. O desvio máximo de nitrato em relação à concentração de alimentação é de 20%.

Com base nesses estudos, o modelo completo de uma única equação desenvolvido nesta Tese de Doutorado, dado pelas seguintes equações: equação para modelo cinético de primeira ordem - Equação(3.2-164); equação para reações sequenciais ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ) e modelo cinético de Monod modificado para a espécie química  $A$  - Equação (A.2-13) - e, para a espécie química  $B$  - Equação (A.2-77) - , descreve a transferência de massa no processo de

biodegradação de efluentes líquidos em reatores com biofilme. Para a utilização deste modelo, é necessário que as condições restritivas específicas associadas ao modelo sejam satisfeitas.

Analisando-se os resultados obtidos, pode-se concluir, também, que o algoritmo numérico foi desenvolvido e implementado de forma a predizer com boa precisão o perfil de concentração no interior do biorreator.

A partir das conclusões apresentadas, podem ser sugeridos novos trabalhos que utilizem o modelo de uma única equação desenvolvido através da metodologia da Média do Volume e considerando as diferentes escalas de heterogeneidade existentes no biorreator para resolver problemas como:

1. Sistemas com multisubstratos que seguem o modelo cinético dado pela Equação (2.4-24) como por exemplo a desnitrificação avaliando também a fonte de carbono.
2. Sistemas aeróbios.
3. Sistemas com inibição por substrato (como por exemplo a degradação do fenol), por produto e por compostos inibidores ( como por exemplo, na desnitrificação, a inibição por chumbo).
4. Sistemas que considerem o crescimento do microrganismo.
5. Diferentes tipos de biorreatores com biofilme como por exemplo leito fixo e fluidização inversa.
6. Sistemas que possuem células livres na fase líquida, considerando-se a cinética de biodegradação.

Sugere-se, também, o desenvolvimento de um modelo incluindo mais uma escala de heterogeneidade no interior do microrganismo, bem como a solução do problema de fechamento.

Outra sugestão é a obtenção do modelo de duas equações, e sua utilização no processo de desnitrificação, quando as condições restritivas específicas, associadas ao modelo de uma única equação, não são satisfeitas.

Sugere-se, ainda, o estudo da influência das variáveis: porosidade do leito e coeficiente de dispersão no processo de desnitrificação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AESoy, A.; ODEGAARD, H.; BACH, K. PUJOL, R.; HAMON, M. Denitrification in a packed bed biofilm reactor (Biofor) – Experiments with different carbon sources. *Water Research*, v. 32, p.1463-1470, 1998.
- AIBA, S.; SHODA, M.; NAGATANI, M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 10, p. 845-864, 1968.
- AKUNNA, J.C.; BIZEAU, C.; MOLETTA, R. Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid e methanol. *Water Research*, v. 27, p.1303-1312, 1993.
- ALEXANDER, M. *Biodegradation and bioremediation*. San Diego: Academic Press, 1994. 302 p.
- ANDREWS, G. Effectiveness factors for bioparticles with Monod kinetics. *The Chemical Engineering Journal*, n. 37, p. B31-B37, 1988.
- BARTHEL, L. *Estudo de biofilme desenvolvido em reator de leito fluidizado trifásico aeróbio no tratamento de efluentes têxteis*. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
- BERGAMASCO, R. *O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos*. Tese (Doutor em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1996.
- BERNET, N.; DELGENES, N.; MOLETTA, R. Denitrification by anaerobic sludge in piggy wastewater. *Environmental Technology*, v. 17, p. 293-300, 1996.
- BISHOP, P. L. Biofilm structure and kinetics. *Water Science Technology*, v.36, p. 287-294, 1997.

- BISHOP, P.L.; ZHANG, T.C.; FU, Y. Effects of biofilm structure, microbial distributions and mass transport on biodegradation processes. *Water Science Technology*, v. 31, n. 1, p. 143-152, 1995.
- BOAVENTURA, R. A.; RODRIGUES, A. E. Consecutive reactions in Fluidized- bed biological reactors: modeling and experimental study of wastewater denitrification. *Chemical Engineering Science*, v. 43, n.10, p. 2715-2728, 1988.
- BRANDÃO, H. *Simulação numérica da biodegradação de efluentes líquidos multicomponentes em rios*. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
- BRANDÃO, H. L.; ULSON DE SOUZA A. A.; GUELLI U. SOUZA, S. M. A. Transferência de massa em reator com biofilme. *8º Congresso Latinoamericano de Transferencia de Calor Y Matéria*. Anais em CD. Veracruz, México, 2001 a.
- BRANDÃO, H. L.; ULSON DE SOUZA A. A.; GUELLI U. SOUZA, S. M. A. Simulação de um reator com biofilme para remoção de poluentes líquidos. *XXII Congresso Ibero-Latino Americano de Métodos Computacionais em Engenharia e II Congresso Brasileiro de Mecânica Computacional*. Anais em CD. Campinas, Brasil, 2001 b.
- COELHO, I., BOAVENTURA, R.; RODRIGUES, A. Biofilm reactors: an experimental and modeling study of wastewater denitrification in fluidized-bed reactors of activated carbon particles. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 40, n. 5, p. 625-633, ago. 20, 1992.
- COELHO, I.; RODRIGUES, A. Modeling of biofilm reactors consecutive reactions. *Bioprocess Engineering*, v. 12, p.187-192, 1995.
- COSTA, R.H.R. Etude du controle du biofilm developpé dans un lit fluidisé triphasique em epuration carbonée aérobie. Tese (Doutorado), Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Toulouse, 1989.
- COSTA, R.H.R. *L'étude d'une installation pilote d'épuration d'eau a biomasse fixée en aerobiose*. Toulouse: DEA, INSA, 1985. 50 p.
- CREMASCO, A.C. *Fundamentos de transferência de massa*. São Paulo: Editora da UNICAMP, 1998. 741p.
- DROSTE, R.L.; KENNEDY, K. J. Sequential substrate utilization and effectiveness factor in fixed biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 28, n. 11, p. 1713-1720, nov., 1986.
- EDWARDS, V. H. The influence of high substrate concentrations on microbial kinetics. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 12, p. 679-712, 1970.
- FAN, L. S.; LEYVA-RAMOS, R.; WISECARVER, K. D.; ZEHNER, B. J. Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube three-phase

- fluidized-bed bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 35, p. 279-286, fev., 1990.
- FOGLER H.S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey: Prentice-Hall 3<sup>rd</sup> ed. 1999. 967p.
- FURIGO JÚNIOR., A. Cinética dos processos biológicos de tratamento de resíduos. In: *IV Curso de tratamento biológico de resíduos*. Florianópolis: CBAB,MCT/CNPq, ALFA, FURB, CPGEQ/UFSC, 1999.
- GJALTEMA, A.; TIJHUIS, L.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J. Detachment of biomass from suspended nowgrowing sperical biofilms in airlift reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 46, p.258-269, 1995.
- GLASS, C.; SILVERSTEIN, J. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation. *Water Research*, v. 32, p. 831-839, 1998.
- GRAY, N.F. *Biology of Wastewater Treatment*. New York: Oxford University, 1992. 828 p.
- GRAY, W.G. A derivation of equations for multiphase transport. *Chemical Engineering Science*, v. 30, p.229-233,1975.
- GREEN, M.; SCHNITZER, M.; TARRE, S. Kinetics of a fluidized-bed reactor for ground-water denitrification. *Applied Microbiology Biotechnology*, v.43, p. 188-193, 1995.
- HAN, K.; LEVENSPIEL O. Extended monod kinetics for substrate, product and cell inhibitions. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 32, n. 4, p. 430-437,1988.
- HANCHER, C.W.; TAYLOR, P.A.; NAPIER, J.M. Operation of a fluidized-bed bioreactor for denitrification. *Biotechnology and Bioengineering Symp*, n.8, p. 361-378, 1978.
- HASSAN, M. M.; BEG S. A. Theoretical analysis of a packed-bed biological reactor for various reaction kinectics. *The Chemical Engineering Journal*, v. 30, p. B15-B27,1987.
- HOWES, F. A.; WHITAKER, S. The spatial averaging theorem revisited. *Chemical Engineering Science*, v. 40, p.1387-1392,1985.
- JIN, P.; BHATTACHARYA, S. K. Anaerobic removal of pentachlorophenol in presence of zinc. *Journal of Environmental Engineering*, v. 122, n. 7, p. 590-598,1996.
- KENNEDY, K.J.; VAN DEN BERG, L. Anaerobic downflow stationary fixed film reactors. *Comprehensive Biotechnology*, 1. ed., 1985, Pergaman Press, v. 4, p. 1027-1049, 1985.
- KOENING A. ; LIU L.H. Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphurs packed-bed reactors. *Water Research*, v. 35, p. 1968-1978, 2001.
- LA MOTTA, E.; CASCANTE, P. Substrate consumption kinetics in anaerobic biofilm fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Engineering*, v. 122, n. 3, p. 198-204,1996.

- LARSON, R. J. Role of biodegradation kinetics in predicting environmental fate. in MAKI, A. W.; DICSON, K. L.; CAIRNS JÚNIOR, J. (org.) *Biotransformation and fate of chemicals in aquatic environment*. Washington: American Society for Microbiology, p. 67-86, 1980.
- LAZAROVA V.; MANEM J. Advances in biofilm aerobic reactors ensuring effective biofilm activity control. *Water Science Technology*, v. 29, n. 10-11, p. 319-327, 1994.
- LAZAROVA, V.; CAPDEVILLE, B.; NIKOLOV, L. Influence of suing conditions on nitrite accumulation in a denitrifying fluidized bed reactor. *Water Research*, v. 28, p. 1189-1197, 1994.
- LEE, C., RUSSEL, J.; WHITE, G. F. Modelling the kinetics of biodegradation of anionic surfactants by biofilm bacteria from polluted riverine sites a comparison of five classes of surfactant at three sites. *Water Research*, v. 29, n. 11, p. 2491-2497, 1995.
- LEE, K. J.; ROGERS, P. L. The fermentation kinetics of ethanol production by *Zimomonas mobilis*. *The Chemical Engineering Journal*, v. 27, p. B31-B38, 1983.
- LEITÃO, A.; RODRIGUES, A. Modeling of biodegradation/adsorption combined processes in fixed-bed biofilm reactors: effects of the intraparticle convective flow. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 20, p. 4595-4604, 1996.
- LEITÃO, A.; RODRIGUES, A. The simulation of solid-liquid adsorption in activated carbon columns using estimates of intraparticle kinetics parameters obtained from continuous stirred tank reactor experiments. *Chemical Engineering Journal*, v. 58, p. 239-244, 1995.
- LIVINGSTON, A. G.; CHASE, H. A. Modeling phenol degradation in a fluidized-bed bioreactor. *AIChE journal*, v. 35, n.12, p. 1980-1992, dez., 1989.
- LIVINGSTON, A.G. Biodegradation of 3,4 dichloroaniline in a fluidized bed bioreactor and a steady-state biofilm kinetic model. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 38, p. 260-272, jul., 1991.
- MALISKA, C. R. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional fundamentos e coordenadas generalizadas*. Rio de Janeiro: LTC, 1995. 424 p.
- MASSARANI, G. *Fluidodinâmica em sistemas particulados*. Rio de Janeiro: UFRJ, 1997. 189p.
- MOSER, A. *Bioprocess technology – kinetics and reactors*. New York: Springer-Verlag Wien, 1988. 451 p.
- NIGAN, K.F.; MARTIN, W.R.B. Bed Expansion characteristics of liquid fluidized particles with attached microbial growth. *Biotechnology and Bioengineering*, v.12, p. 1843-1856, 1980.
- NICOLELLA, C.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. Mass transfer and reaction in a biofilm airlift suspension reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 53, n.15, p. 2743-2753, 1998.

- PARKER, W. J.; MONTEITH, H. D.; MELCER, H. VOCs in fixed film processes - pilot studies. *Journal of Environmental Engineering*, v. 122, n. 7, p. 557-563, 1996.
- PATANKAR, S. V. *Numerical heat transfer and fluid flow*. Washington: Hemisphere Publishing, 1980.
- PEDRINI, M. R. S. *Desenvolvimento e aplicação de um biorreator airlift com circulação externa*. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.
- PELISSER M.L. *Remoção microbiológica de nitrogênio de águas residuárias da indústria frigorífica*. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- PIRT, S. J. *Principles of microbe and cell cultivation*. Oxford: Blackwell, 1975. 274 p.
- PRICE, M.C. ; STEVENS L. *Fundamentals of enzymology*. New York: 1ed. Oxford University Press, 1989, 526p.
- QUINTARD, M.; WHITAKER, S. One and two-equation models for transient diffusion processes in two-phase systems. *Advances in Heat Transfer*, v. 23, New York: Academic, p. 369-465, 1993 a.
- QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in ordered and disordered porous media: Volume averaged equations, closure problems, and comparison with experiment. *Chemical Engineering Science*, v. 48, p. 2537-2564, 1993 b.
- QUINTARD, M. ; WHITAKER, S. Transport in ordered and disordered porous media IV: Computer generated porous media. *Transport in Porous Media*, v. 15, p. 51-70, 1994.
- QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in ordered and disordered porous media I: The cellular average and use of weighting functions. *Transport in Porous Media*, v. 14, p. 163-177, 1994.
- QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in ordered and disordered porous media II: generalized volume averaging. *Transport in Porous Media*, v. 14, p. 179-206, 1994.
- QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in ordered and disordered porous media III: Closure and comparison between theory and experiment. *Transport in Porous Media*, v. 15, p. 31-49, 1994.
- QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in ordered and disordered porous media V: Geometrical results for two-dimensional systems. *Transport in Porous Media*, v. 15, p. 183-196, 1994.
- RAITHBY, G. D. ; TORRANCE, K. E. Upstream-Weighted Differencing Schemes and their Application to Elliptic Problems Involving Fluid Flow, *Computers and Fluids*, v. 2, p. 191-206, 1974.



- RAITHBY, G. D., Predictions of Dispersion by Surface Discharge, *Basin Investigation and Modelling Section*, Canada Center for Inland Waters, Burlington, Ontario, Canada, 1976.
- RICHARDSON, I.; ZAKI, W. Sedimentation and fluidization: part I. *Trans. Instm. Cahen Engers*, v. 32, p. 35-53, 1954.
- RITTMANN, B. E. Comparative performance of biofilm reactor types. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 24, p. 1341-1370, 1982.
- ROCHA, R.R.A. *Nitrificação e desnitrificação de efluentes líquidos*. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 1994.
- RODRIGUES, A. Modelling of Biofilm Reactors. *The Chemical Engineering Journal*, v. 27, p. B39-B48, 1983.
- ROQUES, H.; MASBERMAT, L.; TSACCOYANNIS, J. Essais de mise au point d'un modèle général de croissance des microorganismes englobant les phénomènes de nitrification et la métabolisation de matières hydrocarbonées. *Water Research*, v. 10, p. 265-270, 1976.
- RYAN, D. *The theoretical determination of effective diffusivities for reactive, spatially periodic porous media*. Tese (mestrado), Department of Chemical Engineering, University of California at Davis. 1983.
- SAKURAI, A.; IMAI, H.; TAKENAKA, Y.; SAKAKIBARA, M. Simulation of citric acid production by rotating disk contactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 56, n. 6, p. 690-696, dez. 20, 1997.
- SCHMIDT, S. K.; SIMKINS, S.; ALEXANDER, M. Models for the kinetics of biodegradation of organic compounds not supporting growth. *Applied and Environmental Microbiology*, p. 323-331, ago., 1985.
- SCHNOOR, J. L. *Environment Modeling Fate and Transport of Pollutant in Water, Air And Soil*. New York: J.Wiley & Sons, 1996. 682 p.
- SHAHALAM, A. B.; EL-SAMRA, R; AYOUB, G. M.; ACRA, A. Parametric Sensitivity of comprehensive model of aerobic fluidized-bed biofilm process. *Journal of environmental engineering*, p.1085-1093, dez. 1996.
- SHRIMALI, M.; SINGH, K. P. New methods of nitrate removal from water. *Environmental Pollution*, v.112, p. 351-359, 2001.
- SNAPE, J.B.; DUNN, I. J.; INGHAM, J.; PRENOSIL, J. E. Dynamics of Environmental Bioprocesses: Modelling and Simulation. Weinheim: VCH, 1995. 492 p.
- SOARES, H.M. *Digestão anaeróbia de efluentes de fábricas de cervejas e refrigerantes em reatores tipo fluxo ascendente com manta de lodo (UASB)*. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1990.

- STEWART, P. S.; HAMILTON, M. A.; GOLDSTEIN, B. R.; SCHNEIDER, B. T. Modeling biocide action against biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 49, n. 4, p. 446-455, fev. 20, 1996.
- SUN, A. K.; HOHG, J.; WOOD, T. k. Modeling trichloroethylene degradation by a recombinant pseudomonad expressing toluene ortho-monooxygenase in a fixed-film bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 59, n. 1, p. 40-50, jul. 5, 1998.
- VAN BENTHUM, W. A. J.; GARRIDO, J. M.; MATHIJSEN, J. P. M.; SUNDE, J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J., Nitrogen removal in intermittently aerated biofilm airlift reactor. *Journal of Environmental Engineering*, v.124, n. 3, p. 239-248, 1998.
- VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; EIKELBOOM, D.; GJALTEMA, A.; MULDER, A.; TIJHUIS L.; HEIJNEN, J. J. Biofilm structures. *Water Science Technology*, v. 32, n. 8, p. 35-43, 1995.
- VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, S. J. Biofilm bioreactors for waste-water treatment. *TIBTECH*, v. II, p. 117-1121, abr., 1993.
- VAZ, D.A. *Cinética de degradação anaeróbia de ácidos voláteis de cadeia curta na presença de pentaclorofenol*. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.
- VIÑAS, M. Criterios de diseño y escalado de reatores anaerobios. in: *III Taller y Seminario Latinoamericano Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales*, Montevideo, v. 3, p. 111-123, 1994.
- VOS, H. J.; HEEDERIK, P. J.; POTTERS, J. J. M.; LUYBEN, K. Ch. A. M. Effectiveness factor for spherical biofilm catalysts. *Bioprocess Engineering*, v. 5, p. 63-72, 1990.
- WANNER, O.; GUJER, W. A multispecies biofilm model. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 28, mar., p. 314-328, 1986.
- WANNER, O.; REICHERT, P. Mathematical modeling of mixed-culture biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 49, n. 2, p. 172-184, jan. 20, 1996.
- WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. Nutriente control - Manual of practice FD-7, 1991. 205p.
- WHITAKER, S. Diffusion in packed beds of porous particles. *A.I.Ch.E. Journal*, v.34, p. 679-683, 1988.
- WHITAKER, S. *Theory and applications of transport in porous media: the method of volume averaging*. London: Kluwer Academic, 1999. 219 p.
- WOLFF, D. B. *Estudo da degradabilidade de um efluente têxtil por biomassa fixa através de um reator de leito fluidizado trifásico aeróbio*. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

- WOOD, B. D.; WHITAKER, S. Cellular growth in biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 64, n. 6, p. 656-670, set. 20, 1999.
- WOOD, B. D.; WHITAKER, S. Diffusion and reaction in biofilms. *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 3, p. 397-425, 1998.
- YE, R.W.; THOMAS, S.M. Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and applications - Ecology and industrial microbiology. *Current opinion in microbiology*, v.4, p.307-312, 2001.
- ZHANG, T. C.; BISHOP, P. L. Density, porosity and pore structure of biofilms. *Water Research*, v. 28, p. 2267-2277, 1994.

## APÊNDICE A

### DESENVOLVIMENTO DA FORMULAÇÃO PARA CINÉTICA DE MONOD MODIFICADA E REAÇÕES SEQÜENCIAIS.

Neste apêndice é apresentado o desenvolvimento para reações seqüenciais -  $A \rightarrow B \rightarrow C$  - quando a cinética de reação segue o modelo de Monod modificado. São demonstradas as etapas do desenvolvimento que diferem do procedimento adotado para cinética de primeira ordem.

#### A.1 FORMULAÇÃO DA MICROESCALA.

A equação governante e as condições de contorno e inicial para a espécie química  $A$  podem ser escritas como:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A), \text{ na fase } \gamma \quad (\text{A.1-1})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_A = \frac{R_{mA} C_A}{K_A + C_A}, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-2})$$

$$\text{C.C.2 } C_A = \mathcal{F}(r, t), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{A.1-3})$$

$$\text{C.I } C_A = \mathcal{G}(r), \text{ em } t = 0 \quad (\text{A.1-4})$$

Seguindo o mesmo procedimento utilizado na cinética de primeira ordem, a equação de transporte para a concentração média intrínseca na fase  $\gamma$ ,  $\langle C_A \rangle^\gamma$ , é dada pela Equação (3.1-21), desde que seja desprezada qualquer variação na constante da taxa de reação,  $R_{mA}$ , na interface  $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ .

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\gamma \left( \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \langle C_A \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma dA + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right) \right] - R_{mA} a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A^* \rangle_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-5})$$

onde  $a_v|_{\gamma\kappa}$  é a área superficial, a qual é definida pela Equação (A.1-6):

$$a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{A_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\sigma} \quad (\text{A.1-6})$$

e a concentração modificada média,  $\langle C_A^* \rangle_{\gamma\kappa}$ , é definida pela Equação (A.1-7).

$$\langle C_A^* \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{C_A}{K_A + C_A} dA \quad (\text{A.1-7})$$

Como visto para cinética de primeira ordem, esta equação apresenta três problemas que devem ser resolvidos. O primeiro, que é a presença de uma concentração média intrínseca,  $\langle C_A \rangle^\gamma$ , dentro da integral de área  $A_{\gamma\kappa}$ , é resolvido da mesma forma que para a cinética de primeira ordem. Isto torna a Equação (A.1-5) em:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\gamma \left( \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right) \right] - R_{mA} a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A^* \rangle_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-8})$$

Os outros dois problemas que são: a presença de uma concentração modificada média,  $\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}$ , no termo de reação e a presença do termo  $\tilde{C}_A$  dentro da integral de área  $A_{\gamma\kappa}$ , o qual se refere ao desvio espacial da concentração, são novamente avaliados para a cinética de Monod modificada.

Para o termo de reação, tem-se:

$$\langle C_A^* \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{C_A}{K_A + C_A} dA \quad (\text{A.1-9})$$

Sabe-se também que na maioria dos problemas práticos de difusão de fluidos em materiais porosos, o desvio espacial da concentração é bastante pequeno em comparação à concentração média intrínseca na fase fluida, fato que será avaliado posteriormente.

Aplicando-se a decomposição espacial da concentração pontual, dada pela Equação (3.1-20), obtém-se:

$$\langle C_A^* \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma + \tilde{C}_A}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma + \tilde{C}_A} \Big|_{x+y_\gamma} dA = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \Big|_{x+y_\gamma} dA \quad (\text{A.1-10})$$

Realizando-se uma expansão em série de Taylor do integrando, e avaliando-o no centróide, obtém-se a expressão:

$$\begin{aligned} \langle C_A^* \rangle_{\gamma\kappa} = & \left( \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \right) \Big|_x + \langle y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \left( \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \right) \Big|_x + \\ & + \frac{1}{2} \langle y_\gamma y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} : \nabla \nabla \left( \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \right) \Big|_x + \dots \quad (\text{A.1-11}) \end{aligned}$$

Avaliando a ordem de grandeza de cada termo da série tem-se :

$$\langle C_A^* \rangle_{\gamma\kappa} \Big|_x = \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} + O \left[ \frac{r_o K_A}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma) L_c} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma)} \right] +$$

$$+ O \left[ \frac{r_o^2 K_A}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma) L_c^2} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma)} \right] \quad (\text{A.1-12})$$

As condições restritivas são:

$$\frac{r_o K_A}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma) L_c} \ll 1 \quad (\text{A.1-13})$$

$$\frac{r_o^2 K_A}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma) L_c^2} \ll 1 \quad (\text{A.1-14})$$

Para que se obtenha as condições restritivas específicas, serão avaliados os seguintes casos:

$$\text{a) } K_A \gg \langle C_A \rangle^\gamma \Rightarrow \frac{r_o}{L_c} \ll 1 \text{ e } \frac{r_o^2}{L_c^2} \ll 1$$

$$\text{b) } K_A \ll \langle C_A \rangle^\gamma \Rightarrow \frac{r_o K_A}{\langle C_A \rangle^\gamma L_c} \ll 1 \text{ e } \frac{r_o^2 K_A}{\langle C_A \rangle^\gamma L_c^2} \ll 1. \text{ Como } \frac{K_A}{\langle C_A \rangle^\gamma} \ll 1, \text{ então as}$$

condições restritivas específicas são  $\frac{r_o}{L_c} \ll 1$  e  $\frac{r_o^2}{L_c^2} \ll 1$ , ou seja, as mesmas da cinética de

primeira ordem.

Portanto o termo de reação torna-se:

$$R_{mA} a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_A^* \rangle_{\gamma\kappa} = R_{mA} a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \quad (\text{A.1-15})$$

e a Equação (A.1-8) resulta em:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\gamma \left( \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \tilde{C}_A dA \right) \right] - R_{mA} a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \quad (\text{A.1-16})$$

Para resolver o Problema de Fechamento, é necessário obter a equação diferencial governante para o desvio espacial da concentração.

Sabe-se que

$$\tilde{C}_A = C_A - \langle C_A \rangle^\gamma \quad (\text{A.1-17})$$

A equação diferencial governante para concentração pontual da espécie química  $A$  na microescala,  $C_A$ , e suas condições de contorno, são dadas pelas Equações (A.1-1) a (A.1-4)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A), \quad \text{na fase } \gamma \quad (\text{A.1-18a})$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_A = \frac{R_{mA} C_A}{C_A + K_A}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-18b})$$

$$\text{C.C.2} \quad C_A = \mathcal{F}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{A.1-18c})$$

$$\text{C.I} \quad C_A = \mathcal{G}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{A.1-18d})$$

A equação diferencial governante para a concentração intrínseca,  $\langle C_A \rangle^\gamma$ , dada pela Equação (A.1-16), pode ser escrita por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma) + \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma) + \\ & + \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_{\gamma\gamma}}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right] - \varepsilon_\gamma^{-1} a_v|_{\gamma\kappa} \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \end{aligned} \quad (\text{A.1-19})$$

Subtraindo-se a Equação (A.1-19) da Equação (A.1-18a), é possível obter a equação governante para o desvio espacial da concentração.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_A}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A) - \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma) - \\ & - \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_{\gamma\gamma}}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right] + \varepsilon_\gamma^{-1} a_v|_{\gamma\kappa} \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \end{aligned} \quad (\text{A.1-20})$$

Da mesma forma, utiliza-se a Equação (A.1-17) para obter as condições de contorno.



$$\begin{aligned}
\text{C.C.1} \quad & -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A - \frac{R_{mA} \tilde{C}_A}{\langle C_A \rangle^\gamma + \tilde{C}_A + K_A} = \\
& = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + \tilde{C}_A + K_A}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-21})
\end{aligned}$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{H}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{A.1-22})$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{I}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{A.1-23})$$

Como para cinética de primeira ordem, tem-se que o termo não local pode ser desprezado em relação ao termo difusivo, desde que as condições restritivas específicas dadas por  $r_o \ll \ell_\gamma$  e  $\left( \frac{r_o^2}{L_\varepsilon L_{cl}} \right) \ll 1$  sejam válidas. O Problema de Fechamento pode ser tratado

como quasi-estacionário quando a condição restritiva específica dada por  $\frac{\mathcal{D}_\gamma t^*}{\ell_\gamma^2} \gg 1$  é válida.

$$\text{Como } \tilde{C}_A \ll \langle C_A \rangle^\gamma, \text{ então } \frac{R_{mA} \tilde{C}_A}{\langle C_A \rangle^\gamma + \tilde{C}_A + K_A} \ll \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + \tilde{C}_A + K_A}.$$

Portanto o Problema de Fechamento torna-se:

$$0 = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A) - \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma) + \varepsilon_\gamma^{-1} a_v|_{\gamma\kappa} \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \quad (\text{A.1-24})$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-25})$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{H}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{A.1-26})$$

Nota-se que nas duas Equações (A.1-24) e (A.1-25) aparecem respectivamente os termos fontes de volume e fonte de superfície, envolvendo  $\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma$  e  $\frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A}$ . Faz-se

então uma estimativa da contribuição de cada fonte no campo de  $\tilde{C}_A$ . Para tanto, avalia-se a ordem de grandeza de cada termo das equações. Desta forma tem-se que a contribuição dos termos fontes de volume no campo de  $\tilde{C}_A$  é

$$\tilde{C}_A \Big|_{No\ Volume} = O \left[ \left( \frac{\ell_\gamma}{L_\varepsilon} \right) \ell_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma, \quad \ell_\gamma^2 \left( \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right] \quad (A.1-27)$$

e a contribuição dos termos fontes de superfície é:

$$\tilde{C}_A \Big|_{Na\ Superficie} = O \left\{ \ell_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma, \quad \frac{\ell_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma} \left( \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right) \right\} \quad (A.1-28)$$

A contribuição do termo fonte de volume envolvendo  $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma$  é muito menor que a contribuição do termo fonte de superfície envolvendo este mesmo parâmetro; logo este termo pode ser desprezado da Equação (A.1-24).

De posse das informações sobre a contribuição dos termos fontes de superfície no campo de  $\tilde{C}_A$ , dada pela Equação (A.1-28) e da estimativa da ordem de grandeza de  $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma$ , tem-se

$$\tilde{C}_A \Big|_{Na\ Superficie} = O \left[ \frac{\ell_\gamma}{L_c} \langle C_A \rangle^\gamma \right] + O \left[ \frac{\ell_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma} \left( \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right) \right] \quad (A.1-29)$$

Com base nesta equação, é possível fazer uma comparação entre  $\tilde{C}_A$  e  $\langle C_A \rangle^\gamma$ . A fim de satisfazer a condição utilizada anteriormente de que  $\tilde{C}_A \ll \langle C_A \rangle^\gamma$ , é necessário analisar os termos da Equação (A.1-29).

Com relação ao primeiro termo, pode-se concluir que  $\tilde{C}_A$  é muito menor comparativamente a  $\langle C_A \rangle^\gamma$ , isto porque  $\ell_\gamma \ll L_c$ .

Com relação ao segundo termo da equação, deve-se considerar os casos limites, ou seja:

$$a) K_A \gg \langle C_A \rangle^\gamma$$

$$\tilde{C}_A \Big|_{Na\ Superficie} = O \left[ \frac{\ell_\gamma}{L_c} + \frac{\ell_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A} \right] \langle C_A \rangle^\gamma$$

Portanto as condições restritivas nesse caso são:

$$\frac{\ell_\gamma}{L_c} \ll 1 \quad e \quad \frac{\ell_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A} \ll 1$$

Considerando  $\ell_\gamma = a_v|_{\gamma\kappa}^{-1}$  e  $\phi_1 = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A}}$  (modulo de Thiele de cinética de

primeira ordem (Fogler, 1999)) tem-se que  $\frac{\ell_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A} = \phi_1^2 \left( \frac{\ell_\gamma}{L_c} \right)^2$

$$b) K_A \ll \langle C_A \rangle^\gamma$$

$$\tilde{C}_A \Big|_{Na\ Superficie} = O \left[ \frac{\ell_\gamma}{L_c} \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{\ell_\gamma R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma} \right]$$

Portanto as condições restritivas nesse caso são:

$$\frac{\ell_\gamma}{L_c} \ll 1 \quad e \quad \frac{\ell_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma} \ll 1$$

Considerando  $\ell_\gamma = a_v|_{\gamma\kappa}^{-1}$  e  $\phi_0 = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}}$  (modulo de Thiele de cinética de

ordem zero (Fogler, 1999)) tem-se que  $\frac{\ell_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma} = \phi_0^2 \left( \frac{\ell_\gamma}{L_c} \right)^2$

Segundo Whitaker (1999), para a maioria dos problemas práticos, quando o modulo de *Thiele* for menor que 10 e  $\ell_\gamma$  é algumas ordens de grandeza menor que  $L_c$  indica que as condições restritivas são satisfeitas, ou seja, são menores que um.

Portanto as condições restritivas específicas para os casos limites são:

$$\phi_0 = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}} \ll 10 \quad (\text{A.1-30a})$$

$$\phi_1 = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A}} \ll 10 \quad (\text{A.1-30b})$$

Desta forma pode-se concluir que  $\tilde{C}_A$  é muito menor comparativamente a  $\langle C_A \rangle^\gamma$ .

Portanto o Problema de Fechamento torna-se:

$$\nabla^2 \tilde{C}_A = - \frac{\varepsilon_\gamma^{-1} a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \quad (\text{A.1-31})$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \text{ em } A_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-32})$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{H}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{A.1-33})$$

As expansões em série de Taylor para os termos  $\langle C_A \rangle^\gamma$  e  $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma$  são dadas a seguir:

$$\begin{aligned} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} &= \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\mathbf{x}} + \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (\text{A.1-34}) \end{aligned}$$

$$\nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} = \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (\text{A.1-35})$$

Estimando a ordem de grandeza dos termos das Equações (A.1-34) e (A.1-35) e substituindo nas Equações (A.1-31) e (A.1-32) tem-se que:

$$\nabla^2 \tilde{C}_A = - \left( \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_x + O \left[ \left( \frac{r_o}{L_c} \right) \left( \frac{K}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right) \left( \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right) \left( \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \right] \quad (\text{A.1-36})$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.1} \quad -n_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_A &= n_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x + n_{\gamma\kappa} \cdot \left[ \left( \frac{r_o}{L_{c1}} \right) \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \right] + \\ &+ \left( \frac{R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_x + O \left[ \left( \frac{R_{mA} r_o}{\mathcal{D}_\gamma L_c} \right) \left( \frac{K_A}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right], \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \end{aligned} \quad (\text{A.1-37})$$

Avaliando as ordens de grandeza dos termos de forma análoga ao procedimento efetuado para o termo de reação, chega-se às seguintes condições restritivas específicas

$\frac{r_o}{L_{c1}} \ll 1$  e  $\frac{r_o}{L_c} \ll 1$ . Quando estas duas condições restritivas específicas são impostas, o

Problema de Fechamento pode ser expresso da seguinte forma:

$$\nabla^2 \tilde{C}_A = - \left( \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_x \quad (\text{A.1-38})$$

$$\text{C.C.1} \quad -n_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_A = n_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x + \frac{R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma} \left( \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right) \Big|_x, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-39})$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_A(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.1-40})$$

A Equação (A.1-33) foi removida do Problema de Fechamento estudado, substituindo-se pela condição de periodicidade, a qual estabelece que o modelo é periódico espacialmente.

Para determinar  $\tilde{C}_A$  propõe-se uma solução em função dos termos fontes da seguinte forma:

$$\tilde{C}_A = \mathbf{b} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x + s \left( \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_x \right) + \psi \quad (\text{A.1-41})$$

onde  $\mathbf{b}$  é uma função vetor e  $s$  e  $\psi$  são funções escalares, denominadas de variáveis de fechamento. Para determiná-las propõem-se os seguintes problemas:

### **Problema I**

$$\nabla^2 \mathbf{b} = 0 \quad (\text{A.1-42a})$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-42b})$$

$$\text{Periodicidade} : \mathbf{b}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.1-42c})$$

### **Problema II**

$$\nabla^2 s = - \left( \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \quad (\text{A.1-43a})$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s = \left( \frac{R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-43b})$$

$$\text{Periodicidade} : s(\mathbf{r} + \ell_i) = s(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.1-43c})$$

### **Problema III**

$$\nabla^2 \psi = 0 \quad (\text{A.1-44a})$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi = 0, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-44b})$$

$$\text{Periodicidade: } \psi(\mathbf{r} + \ell_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.1-44c})$$

Uma solução da Equação (A.1-44) é constante e prova-se que  $\psi=0$  (Quintard e Whitaker, 1993).

De posse da solução para  $\tilde{C}_A$ , pode-se ao substituí-la na Equação (A.1-16) obter a forma fechada da equação diferencial governante para  $\langle C_A \rangle^y$ .

Os termos  $\langle C_A \rangle^y$  e  $\nabla \langle C_A \rangle^y$  podem ser removidos da integral, por serem estes constantes no centróide, a Equação (A.1-16) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^y}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma \left[ \nabla \langle C_A \rangle^y + \left( \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} b dA \right) \cdot \nabla \langle C_A \rangle^y \right] \right\} + \\ + \nabla \cdot \left[ \left( \frac{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s dA \right) \frac{\langle C_A \rangle^y}{\langle C_A \rangle^y + K_A} \right] - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^y}{\langle C_A \rangle^y + K_A} \end{aligned} \quad (\text{A.1-45})$$

O tensor difusividade efetiva é definido por pela Equação (A.1-46),

$$\mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_\gamma \left( \mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} b dA \right) \quad (\text{A.1-46})$$

e o vetor  $\mathbf{u}$ , associado com a reação de biodegradação da espécie química no biofilme, é expresso pela Equação (A.1-47).

$$\mathbf{u} = \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left( \frac{\mathcal{D}_\gamma s}{R_{mA}} \right) dA \quad (\text{A.1-47})$$

Desta forma, pode-se escrever a Equação (A.1-45) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^y}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^y \right) + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\gamma \mathbf{u} R_{mA} \frac{\langle C_A \rangle^y}{\langle C_A \rangle^y + K_A} \right) - \\ - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^y}{\langle C_A \rangle^y + K_A} \end{aligned} \quad (\text{A.1-48})$$

Para células unitárias simétricas, Ryan (1983) demonstrou que  $u$  é nulo.

Portanto a equação na forma fechada do modelo que envolve o transporte de massa e reação no interior do biofilme escrita em termos da concentração média intrínseca para a espécie química A, é dada por:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \right) - \left( a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right) \quad (\text{A.1-49})$$

Para a espécie química B a equação governante e as condições de contorno e iniciais podem ser escritas como:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{\gamma B} \nabla C_B), \quad \text{na fase } \gamma \quad (\text{A.1-50})$$

$$\text{C.C.1 } -n_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{\gamma B} \nabla C_B = -\frac{R_{mA}C_A}{K_A + C_A} + \frac{R_{mB}C_B}{K_B + C_B}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.1-51})$$

$$\text{C.C.2 } C_B = \mathcal{F}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{A.1-52})$$

$$\text{C.I } C_B = \mathcal{G}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{A.1-53})$$

Sendo o procedimento semelhante ao adotado para a espécie química A, será apresentado, para a espécie química B, a equação na forma fechada do modelo que envolve o transporte de massa e reação (formação e degradação) no interior do biofilme escrita em termos da concentração média intrínseca dada por:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_B \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa B} \cdot \nabla \langle C_B \rangle^\gamma \right) - \left( a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB} \frac{\langle C_B \rangle^\gamma}{\langle C_B \rangle^\gamma + K_B} \right) + \\ + \left( a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.1-54})$$

e as condições restritivas específicas:

$$\phi_{0B} = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_B \rangle^\gamma}} \ll 10 \quad (\text{A.1-55a})$$

$$\phi_{1B} = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB}}{\mathcal{D}_\gamma K_B}} \ll 10 \quad (\text{A.1-55b})$$



## A.2 FORMULAÇÃO DA MACROESCALA

As equações governantes em ambas as fases e as condições de contorno são apresentadas a seguir para a espécie química  $A$ .

Fase Líquida

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) - R_{mA\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}}, \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{A.2-1})$$

Fase Sólida

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma}) - a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{C_{A\sigma}}{K_{A\sigma} + C_{A\sigma}}, \quad \text{na fase } \sigma \quad (\text{A.2-2})$$

$$\text{C.C.1} \quad C_{A\beta} = C_{A\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\text{-}\sigma \quad (\text{A.2-3})$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla C_{A\sigma} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma},$$

na interface  $\beta\text{-}\sigma$  (A.2-4)

$$\text{C.C.3} \quad C_{A\beta} = \mathcal{F}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } A_{\beta e} \quad (\text{A.2-5})$$

$$\text{C.C.4} \quad C_{A\sigma} = \mathcal{G}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } A_{\sigma e} \quad (\text{A.2-6})$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{A\beta} = \mathcal{H}(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (\text{A.2-7})$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{A\sigma} = \mathcal{I}(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (\text{A.2-8})$$

Da mesma forma que para cinética de primeira ordem,  $\langle C_A \rangle^\gamma = C_{A\sigma}$  e  $K_A = K_{A\sigma}$

Adotando-se o mesmo procedimento da microescala e observando-se as seguintes restrições :

$$\tilde{C}_{A\beta} \ll \langle C_{A\beta} \rangle^\beta, \quad \frac{\ell_\beta}{r_o} \ll 1, \quad \frac{r_o^2}{L_\varepsilon L_{c1}} \ll 1 \quad (\text{A.2-9})$$

o termo de reação torna-se:

$$\left\langle R_{mA\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_\beta + C_{A\beta}} \right\rangle = R_{mA\beta} \varepsilon_\beta \left\langle \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right\rangle^\beta = R_{mA\beta} \varepsilon_\beta \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \quad (\text{A.2-10})$$

Portanto a equação da fase fluida é dada por:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\beta \left( \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) \right] + \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - \varepsilon_\beta \frac{R_{mA\beta} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.2-11})$$

De forma análoga tem-se para a fase sólida a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \left( \varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) \right] + \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma} dA - a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \varepsilon_\sigma \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \end{aligned} \quad (\text{A.2-12})$$

Admitindo o equilíbrio mássico local, pode-se adotar o modelo de uma única equação no equilíbrio, para convecção-difusão-reação em reator com biofilme, dado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_A\}) - \\ - \left( \varepsilon_\beta \frac{R_{mA\beta} \{C_A\}}{K_{A\beta} + \{C_A\}} + a_v|_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma \frac{R_{mA} \{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.2-13})$$

onde:

$$\mathbf{D}^* = \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} + D \quad (\text{A.2-14})$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} = & \left( \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) + \\ & + \frac{\mathcal{D}_\beta \mathbf{I}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{A\sigma} dA \end{aligned} \quad (\text{A.2-15})$$

e

$$\mathbf{D} = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{A\beta} \rangle^\beta \quad (\text{A.2-16})$$

Para determinar em que situação o equilíbrio mássico local é válido, procede-se da seguinte forma:

Substituindo Equações (A.2-11) e (A.2-12), as definições

$$\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \{C_A\} + \hat{C}_{A\sigma} \quad ; \quad \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \{C_A\} + \hat{C}_{A\beta} \quad (\text{A.2-17})$$

e manipulando os termos de reação de maneira apropriada, obtém-se

$$\begin{aligned} & \left( \varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \right) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) = \nabla \cdot \left[ \left( \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) \cdot \nabla \{C_A\} + \right. \\ & \left. + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right] - \\ & - \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \varepsilon_\sigma \{C_A\}}{\{C_A\} + K_{A\sigma}} - \frac{\varepsilon_\beta R_{mA\beta} \{C_A\}}{\{C_A\} + K_{A\beta}} - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - \\ & - \left[ \varepsilon_\beta \frac{\partial \hat{C}_{A\beta}}{\partial t} + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \hat{C}_{A\sigma}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \hat{C}_{A\beta} \right) - \right. \\ & \left. - \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \nabla \hat{C}_{A\beta} \right) - \nabla \cdot \left( \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \hat{C}_{A\sigma} \right) + \right. \end{aligned}$$

$$+ \frac{\hat{C}_{A\beta} \varepsilon_\beta R_{mA\beta}}{(\{C_A\} + \hat{C}_{A\beta} + K_{A\beta})} \frac{K_{A\beta}}{(\{C_A\} + K_{A\beta})} + \frac{\varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \hat{C}_{A\sigma}}{(\{C_A\} + \hat{C}_{A\sigma} + K_{A\sigma})} \frac{K_{A\sigma}}{(\{C_A\} + K_{A\sigma})} \quad (\text{A.2-18})$$

Substituindo em (A.2-18) as definições dadas em (A.2-19)

$$\varepsilon_\beta \hat{C}_{A\beta} = -\varepsilon_\sigma \hat{C}_{A\sigma} = \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \left[ \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right] \quad (\text{A.2-19})$$

tem-se:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \\ & = \nabla \cdot \left[ (\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}) \cdot \nabla \{C_A\} + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right] - \\ & - \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \varepsilon_\sigma \{C_A\}}{\{C_A\} + K_{A\sigma}} - \frac{\varepsilon_\beta R_{mA\beta} \{C_A\}}{\{C_A\} + K_{A\beta}} - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - \\ & - \left\{ \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma (1 - \varepsilon_\gamma) \frac{\partial}{\partial t} (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \cdot [\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)] \right\} - \\ & - \nabla \cdot \left[ \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}) \cdot \nabla (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) \right] + \\ & + \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma R_{mA\beta} (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)}{(\{C_A\} + \varepsilon_\sigma (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) + K_{A\beta})} \frac{K_{A\beta}}{(\{C_A\} + K_{A\beta})} - \\ & - \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)}{(\{C_A\} - \varepsilon_\beta (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) + K_{A\sigma})} \frac{K_{A\sigma}}{(\{C_A\} + K_{A\sigma})} \quad (\text{A.2-20}) \end{aligned}$$

Se os termos entre chaves na Equação (A.2-20) são desprezados e se  $\tilde{C}_{A\beta}$  e  $\tilde{C}_{A\sigma}$  podem ser escritos em termos da concentração média espacial  $\{C_A\}$ , o processo de

convecção, difusão e reação em um reator de biofilme pode ser expresso em termos de uma única equação. Estes termos serão negligenciados quando as seguintes restrições forem impostas (o tratamento aplicado a estas restrições é análogo ao tratamento dado à cinética de primeira ordem):

Restrições do equilíbrio mássico local

$$\text{I. } \left\{ \frac{\varepsilon_\sigma (1 - \varepsilon_\gamma) \mathcal{L}^2}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} t^*} \left[ \frac{(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)}{\Delta\{C_A\}} \right] \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-21})$$

$$\text{II. } \left\{ \frac{\varepsilon_\sigma \langle v_\beta \rangle^\beta \mathcal{L}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma}} \left[ \frac{(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)}{\Delta\{C_A\}} \right] \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-22})$$

$$\text{III. } \left\{ \frac{\varepsilon_\sigma (\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa})}{\text{Deff}|_{\beta\sigma}} \left[ \frac{(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)}{\Delta\{C_A\}} \right] \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-23})$$

$$\text{IV. } \left\{ \frac{\varepsilon_\sigma K_{A\beta}}{\left( \{C_A\} + \varepsilon_\sigma (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) + K_{A\beta} \right)} \frac{R_{mA\beta} \mathcal{L}^2}{(\{C_A\} + K_{A\beta}) \text{Deff}|_{\beta\sigma}} \left[ \frac{(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)}{\Delta\{C_A\}} \right] \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-24})$$

$$\text{V. } \left\{ \frac{\varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma\kappa} K_{A\sigma}}{\left( \{C_A\} - \varepsilon_\beta (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) + K_{A\sigma} \right)} \frac{R_{mA} \mathcal{L}^2}{(\{C_A\} + K_{A\sigma}) \text{Deff}|_{\beta\sigma}} \right\}$$

$$\left[ \frac{\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\Delta \{C_A\}} \right] \ll 1 \quad (\text{A.2-25})$$

Para garantir que as restrições (A.2-21) a (A.2-25) são válidas, é necessário avaliar a ordem de grandeza dos termos envolvidos. A seguir são apresentadas as estimativas dos termos que envolvem a diferença da concentração, em ambas as fases,  $\left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)$ .

De forma análoga à reação de primeira ordem, subtraindo a Equação (A.2-12) da fase sólida, da Equação (A.2-11), da fase fluida, obtém-se :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} - \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) = \nabla \cdot \left( \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \right. \\ & \quad \left. + \frac{\mathcal{D}_\beta \varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA - \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) + \\ & \quad + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma} dA - \\ & \quad - R_{mA\beta} \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} + a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.2-26})$$

No caso de cinética de Monod modificada, o único procedimento diferente do adotado para cinética de primeira ordem é com relação aos termos de reação e dispersão.

Devido à não linearidade dos termos de reação, e segundo Wood e Whitaker (1998), estes termos podem ser aproximados como:

$$- R_{mA\beta} \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} + a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle =$$

$$= O\left(R_{mA\beta} \frac{\{C_A\}}{K_{A\beta} + \{C_A\}}\right) + O\left(a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{\{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}}\right) + O\left(\frac{\langle v_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{A\beta}}{\mathcal{L}}\right) \quad (\text{A.2-27})$$

Portanto a equação diferencial governante para a diferença das concentrações média intrínsecas é dada por:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma) \frac{\partial}{\partial t} \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varepsilon_\sigma \nabla \cdot \left( \langle v_\beta \rangle^\beta \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right) - \\ & - \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_{\beta\sigma} \nabla \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] + (\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1} a_v|_{\beta\sigma} h \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = \\ & = -(1 - \varepsilon_\gamma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} - \nabla \cdot \left( \langle v_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) + \nabla \cdot \left[ \left( \mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) (\mathbf{I} + \mathbf{C}_{\beta\sigma}) \cdot \nabla \{C_A\} \right] + \\ & + O\left(R_{mA\beta} \frac{\{C_A\}}{K_\beta + \{C_A\}}\right) + O\left(a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{\{C_A\}}{K_\sigma + \{C_A\}}\right) + O\left(\frac{\langle v_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{A\beta}}{\mathcal{L}}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.2-28})$$

Para desenvolver uma estimativa da ordem de grandeza dos termos de reação e dispersão lança-se mão do modelo de uma única equação dada pela Equação (A.2-13)

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) = \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_A\} \right) - \\ & - R_{mA\beta} \varepsilon_\beta \frac{\{C_A\}}{K_{A\beta} + \{C_A\}} - a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \varepsilon_\sigma \frac{\{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \end{aligned} \quad (\text{A.2-29})$$

Desta forma, tem-se:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) = \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} + \varepsilon_\beta \mathbf{D} \cdot \nabla \{C_A\} \right) - \\ & - R_{mA\beta} \varepsilon_\beta \frac{\{C_A\}}{K_{A\beta} + \{C_A\}} - a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \varepsilon_\sigma \frac{\{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \end{aligned} \quad (\text{A.2-30})$$

Portanto, a estimativa da ordem de grandeza dos termos de reação e dispersão é dada por:

$$\begin{aligned}
 & O\left(R_{mA\beta}\varepsilon_\beta \frac{\{C_A\}}{K_\beta + \{C_A\}}\right) + O\left(a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}\varepsilon_\sigma \frac{\{C_A\}}{K_\sigma + \{C_A\}}\right) + O[\nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D} \cdot \nabla \{C_A\})] = \\
 & = O\left((\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\Delta\{C_A\}}{t^*}\right) + O\left(\frac{\varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta \Delta\{C_A\}}{\mathcal{L}_C}\right) + O\left(\frac{\varepsilon_\beta \text{Deff}|_{\beta\sigma} \Delta\{C_A\}}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}}\right)
 \end{aligned} \tag{A.2-31}$$

Substituindo na equação (A.2-28), obtém-se

$$\begin{aligned}
 & \left\{ O\left(\frac{(\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma)}{t^*}\right) + O\left(\frac{\varepsilon_\sigma \langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{L}_C}\right) + O\left(\frac{\mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}}\right) + O\left(\frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma}\right) \right\} \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) = \\
 & = \left\{ O\left(\frac{(1 - \varepsilon_\gamma)}{t^*}\right) + O\left(\frac{\langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{L}_C}\right) + O\left(\frac{(\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa})(1 + C_{\beta\sigma})}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}}\right) + \right. \\
 & \left. + \left[ O\left(\frac{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)}{t^*}\right) + O\left(\frac{\varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{L}_C}\right) + O\left(\frac{\varepsilon_\beta \text{Deff}|_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}}\right) \right] \right\} \Delta\{C_A\}
 \end{aligned} \tag{A.2-32}$$

Avaliando a ordem de grandeza de cada termo frente aos termos semelhantes, o lado direito da equação acima pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
 & = \left\{ O\left[\frac{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)}{t^*}\right] + O\left[\frac{\langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{L}}\right] + \right. \\
 & \left. + O\left[\frac{(\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa})(1 + C_{\beta\sigma})}{\mathcal{L}^2}\right] + O\left[\frac{\varepsilon_\beta \text{Deff}|_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}^2}\right] \right\} \Delta\{C_A\}
 \end{aligned} \tag{A.2-33}$$



Desta forma, a equação para a diferença de concentração é dada

$$\frac{(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)}{\Delta\{C_A\}} = O\left(\frac{\ell_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}}\right)^2 \cdot \left\{ \frac{O\left[\frac{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \mathcal{L}^2}{t^* \mathcal{D}_{\beta\sigma}}\right] + O\left[\frac{\langle v_\beta \rangle^\beta \mathcal{L}}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}}\right] + O\left[\frac{(\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa})(1 + C_{\beta\sigma})}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}}\right] + O\left[\frac{\varepsilon_\beta \text{Deff}|_{\beta\sigma}}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}}\right]}{1 + O\left[\left(\frac{\ell_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}}\right)^2\right] + O\left[\frac{\ell_{\beta\sigma}^2 \varepsilon_\sigma \langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{D}_{\beta\sigma} \mathcal{L}}\right] + O\left[\frac{\ell_{\beta\sigma}^2 (\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma)}{\mathcal{D}_{\beta\sigma} t^*}\right]} \right\} \quad (\text{A.2-34})$$

Para muitos problemas de interesse prático, pode-se simplificar a Equação (A.2-34) como:

$$\frac{(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)}{\Delta\{C_A\}} = O\left(\frac{\ell_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}}\right)^2 \ll 1 \quad (\text{A.2-35})$$

Substituindo-se a Equação (A.2-35) nas Equações (A.2-21) a Equações (A.2-25), obtém-se:

$$\text{I. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (1 - \varepsilon_\gamma) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} t^* a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-36})$$

$$\text{II. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 \langle v_\beta \rangle^\beta \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h \mathcal{L}} \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-37})$$

$$\text{III.} \left\{ \frac{\varepsilon_\beta^2 \varepsilon_\sigma^2 \left( \mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Def} \big|_{\gamma\kappa} \right) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Def} \big|_{\beta\sigma} a_v \big|_{\beta\sigma} h \mathcal{L}^2} \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-38})$$

Para determinar as condições restritivas específicas para as equações (A.2-24) e (3.2-25), é adotado o mesmo procedimento adotado por Wood e Whitaker (1998). O equilíbrio mássico local, em geral, requer que  $\ell_{\beta\sigma}^2 \ll \mathcal{L}_C \mathcal{L}_{C1}$ , e isto significa que, a partir da equação (A.2-36), pode-se obter a seguinte desigualdade :

$$\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \ll \Delta \{C_A\} \quad (\text{A.2-39})$$

Portanto pode-se concluir que:

$$\varepsilon_\sigma \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \ll \{C_A\} + K_{A\beta} \quad (\text{A.2-40a})$$

$$\varepsilon_\beta \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \ll \{C_A\} + K_{A\sigma} \quad (\text{A.2-40b})$$

$$\text{IV.} \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 K_{A\beta} R_{mA\beta} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\left( \{C_A\} + K_{A\beta} \right) \left( \{C_A\} + K_{A\beta} \right) \text{Def} \big|_{\beta\sigma} a_v \big|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-41})$$

$$\text{V.} \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 K_{A\sigma} a_v \big|_{\gamma\kappa} R_{mA} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\left( \{C_A\} + K_{A\sigma} \right) \left( \{C_A\} + K_{A\sigma} \right) \text{Def} \big|_{\beta\sigma} a_v \big|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-42})$$

### A.2.1 PROBLEMA DE FECHAMENTO

O Problema de Fechamento também é feito de forma análoga à cinética de primeira ordem, ou seja, é necessário obter uma equação do transporte para  $\tilde{C}_{A\beta}$  e  $\tilde{C}_{A\sigma}$  e resolvê-las sobre uma região local representativa.

As definições do desvio da concentração espacial da fase líquida,  $\tilde{C}_{A\beta}$ , e do desvio da velocidade  $\tilde{v}_\beta$ , são dadas por:

$$\tilde{C}_{A\beta} = C_{A\beta} - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta, \quad v_\beta = \langle v_\beta \rangle^\beta + \tilde{v}_\beta \quad (\text{A.2-43})$$

A Equação governante escrita em termos da concentração pontual, Equação (A.2-1), e da concentração média intrínseca, Equação (A.2-11) da fase líquida, podem ser reescritas como:

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (v_\beta C_{A\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) - R_{mA\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \quad (\text{A.2-44})$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle v_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + \varepsilon_\beta^{-1} \langle v_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta = \\ & = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + (\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \cdot \nabla \varepsilon_\beta + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] - \\ & - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{v}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - \frac{R_{mA\beta} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \end{aligned} \quad (\text{A.2-45})$$

Subtraindo-se a Equação (A.2-45) da Equação (A.2-44), é obtida a Equação (A.2-46), que é a equação governante para  $\tilde{C}_{A\beta}$ .

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \tilde{C}_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot \left[ \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} - \left( \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) \right] - \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta = \\
& = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \left( \varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) \cdot \nabla \varepsilon_\beta - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[ \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] + \\
& + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - \frac{R_{mA\beta} C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} + \frac{R_{mA\beta} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}
\end{aligned} \tag{A.2-46}$$

O único termo que apresenta uma forma diferente de ser abordada, comparativamente à cinética de primeira ordem, é o termo de reação.

Para o termo de reação tem-se:

$$\begin{aligned}
& \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} - \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} = \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{A\beta}}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{A\beta}} - \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} = \\
& = \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{\tilde{C}_{A\beta} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}}{\left( K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) \left( 1 + \frac{\tilde{C}_{A\beta}}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right)} - \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} = \\
& = \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \left( \frac{1 + \frac{\tilde{C}_{A\beta}}{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}}{\left( 1 + \frac{\tilde{C}_{A\beta}}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right)} - 1 \right) = \\
& = \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \left( \frac{\tilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta \left( \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{A\beta} + K_{A\beta} \right)} \right) = \frac{\tilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{\left( K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right)^2} \tag{A.2-47}
\end{aligned}$$

Para que se possa obter este resultado, é imposta a seguinte restrição:

$\tilde{C}_{A\beta} \ll \langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ , o que já foi demonstrada na equação (3.2-138).

Portanto a equação governante para o  $\tilde{C}_{A\beta}$  é dada por:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA - \\ - R_{mA\beta} \frac{\tilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{\left( K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right)^2} \end{aligned} \quad (\text{A.2-48})$$

Segundo Wood e Whitaker (1998), para o propósito apenas do Problema de Fechamento, o termo de reação é desprezado quando comparado com o termo difusivo, desde que sejam satisfeita a seguinte condição restritiva:

$$\frac{\ell_\beta^2 R_{mA\beta}}{\mathcal{D}_\beta} \frac{K_{A\beta}}{\left( K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right)^2} \ll 1 \quad (\text{A.2-49})$$

Portanto a equação para  $\tilde{C}_{A\beta}$  torna-se:

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA \quad (\text{A.2-50})$$

Para obter a equação governante para  $\tilde{C}_{A\sigma}$ , segue-se procedimento análogo ao da obtenção da equação para  $\tilde{C}_{A\beta}$ , resultando em:

$$\nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \nabla \tilde{C}_{A\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} dA \quad (\text{A.2-51})$$

desde que seja satisfeita a seguinte condição restritiva:

$$\frac{\ell_{\sigma}^2 R_{mA}}{\varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa}} \frac{a_{\nu}|_{\gamma\kappa} K_{A\sigma}}{\left(K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma}\right)^2} \ll 1 \quad (\text{A.2-52})$$

Escrevendo as condições de contorno em função de  $\tilde{C}_{A\beta}$  e  $\tilde{C}_{A\sigma}$  que em nada difere do procedimento para a cinética de primeira ordem, o Problema de Fechamento Local é escrito da seguinte forma:

#### PROBLEMA DE FECHAMENTO LOCAL

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \{C_A\} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA \quad (\text{A.2-53})$$

$$\text{C.C.1} \quad \tilde{C}_{A\beta} = \tilde{C}_{A\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.2-54})$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{A\beta} = & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} + \\ & + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \mathbf{I} - \varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa}) \cdot \nabla \{C_A\}|_x, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (\text{A.2-55})$$

$$\varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \nabla^2 \tilde{C}_{A\sigma} = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} dA \quad (\text{A.2-56})$$

$$\text{Periodicidade : } \tilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r}), \quad \tilde{C}_{A\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_{A\sigma}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.2-57})$$

#### VARIÁVEIS DE FECHAMENTO

O desvio da concentração em ambas as fases pode ser expresso em termos do gradiente da concentração média espacial da espécie de interesse  $\{C_A\}$ , sendo descrito pelas Equações (A.2-58) e (A.2-59).

$$\tilde{C}_{A\beta} = \mathbf{b}_{A\beta} \cdot \nabla \{C_A\} + \varphi \quad (\text{A.2-58})$$

$$\tilde{C}_{A\sigma} = \mathbf{b}_{A\sigma} \cdot \nabla \{C_A\} + \varpi \quad (\text{A.2-59})$$

onde  $\mathbf{b}_{A\beta}$ ,  $\mathbf{b}_{A\sigma}$ ,  $\varphi$  e  $\varpi$  são as Variáveis de Fechamento para ambas as fases.

Os vetores  $\mathbf{b}_{A\beta}$  e  $\mathbf{b}_{A\sigma}$  são determinados através do seguinte conjunto de equações:

$$\tilde{\mathbf{v}}_{\beta} + \mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_{A\beta} = \mathcal{D}_{\beta} \nabla^2 \mathbf{b}_{A\beta} - \frac{1}{V_{\beta}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta} \nabla \mathbf{b}_{A\beta} dA \quad (\text{A.2-60})$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{b}_{A\beta} = \mathbf{b}_{A\sigma}, \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.2-61})$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta} \nabla \mathbf{b}_{A\beta} = -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \varepsilon_{\gamma} \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{A\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \left( \mathcal{D}_{\beta} \mathbf{I} - \varepsilon_{\gamma} \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right),$$

em  $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$  (A.2-62)

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{A\sigma} = \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_{A\sigma} dA \quad (\text{A.2-63})$$

$$\text{Periodicidade :} \quad \left. \begin{aligned} \mathbf{b}_{A\beta}(\mathbf{r} + \ell_i) &= \mathbf{b}_{A\beta}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{b}_{A\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) &= \mathbf{b}_{A\sigma}(\mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.2-64})$$

Portanto, admitindo o equilíbrio mássico local, o modelo de uma única equação, para convecção-difusão-reação em reator com biofilme, é dado pela equação:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_{\beta} + \varepsilon_{\gamma} \varepsilon_{\sigma}) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_{\beta} \langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} \{C_A\} \right) = \nabla \cdot (\varepsilon_{\beta} \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_A\}) - \\ & - \left( \varepsilon_{\beta} \frac{R_{mA\beta} \{C_A\}}{K_{A\beta} + \{C_A\}} + a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \varepsilon_{\sigma} \frac{\{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.2-65})$$

onde:

$$\mathbf{D}^* = \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} + \mathbf{D} \quad (\text{A.2-66})$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} = & \left( \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) + \\ & + \frac{\mathcal{D}_\beta \mathbf{I}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{A\sigma} dA \end{aligned} \quad (\text{A.2-67})$$

e

$$\mathbf{D} = - \left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{A\beta} \right\rangle^\beta \quad (\text{A.2-68})$$

Para a espécie química  $B$  as equações governantes em ambas as fases e as condições de contorno são apresentadas a seguir:

Fase Líquida

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{B\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{B\beta}) = & \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{B\beta}) - R_{mB\beta} \frac{C_{B\beta}}{K_{B\beta} + C_{B\beta}} + \\ & + R_{mA\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}}, \quad \text{na fase } \beta \end{aligned} \quad (\text{A.2-69})$$

Fase Sólida

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{B\sigma}}{\partial t} = & \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{B\sigma}) - a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB} \frac{C_{B\sigma}}{K_{B\sigma} + C_{BA\sigma}} + \\ & + a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{C_{A\sigma}}{K_{A\sigma} + C_{A\sigma}}, \quad \text{na fase } \sigma \end{aligned} \quad (\text{A.2-70})$$

$$\text{C.C.1} \quad C_{B\beta} = C_{B\sigma}, \quad \text{na interface } \beta-\sigma \quad (\text{A.2-71})$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{B\beta} = & \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathcal{D}_\sigma \nabla C_{B\sigma} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{B\sigma}, \\ & \text{na interface } \beta-\sigma \end{aligned} \quad (\text{A.2-72})$$

$$\text{C.C.3} \quad C_{B\beta} = \mathcal{F}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } A_{\beta e} \quad (\text{A.2-73})$$

$$\text{C.C.4} \quad C_{B\sigma} = \mathcal{G}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } A_{\sigma e} \quad (\text{A.2-74})$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{B\beta} = \mathcal{H}(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (\text{A.2-75})$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{B\sigma} = \mathcal{I}(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (\text{A.2-76})$$



Assim como, para a espécie química  $A$ , admitindo o equilíbrio mássico local, o modelo de uma única equação, para convecção-difusão-reação em reator com biofilme, é dado pela equação:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_B\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta \{C_B\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_B\}) - \\ - \left( \varepsilon_\beta \frac{R_{mB\beta} \{C_B\}}{K_{B\beta} + \{C_B\}} + a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB} \varepsilon_\sigma \frac{\{C_B\}}{K_{B\sigma} + \{C_B\}} \right) + \\ + \left( \varepsilon_\beta \frac{R_{mA\beta} \{C_A\}}{K_{A\beta} + \{C_A\}} + a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \varepsilon_\sigma \frac{\{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.2-77})$$

As condições restritivas específicas, para que o equilíbrio mássico local seja válido para a espécie química  $B$ , são:

$$\text{I. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (1 - \varepsilon_\gamma) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} t^* a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-78})$$

$$\text{II. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 \langle v_\beta \rangle^\beta \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h \mathcal{L}} \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-79})$$

$$\text{III. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta^2 \varepsilon_\sigma^2 (\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa}) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h \mathcal{L}^2} \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-80})$$

$$\text{IV. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 K_{B\beta} R_{mB\beta} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{(\{C_B\} + K_{B\beta})(\{C_A\} + K_{B\beta}) \text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-81})$$

$$\text{V. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 K_{B\sigma} a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{(\{C_B\} + K_{B\sigma})(\{C_B\} + K_{B\sigma}) \text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (\text{A.2-82})$$

Portanto, o modelo de uma única equação para reações sequenciais -  $A \rightarrow B \rightarrow C$  - quando a cinética de reação segue o modelo de Monod modificado. e as condições restritivas específicas associadas ao modelo estão apresentadas a seguir:

- Para a espécie química  $A$  – Equação (A.2-13)

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_A\}) - \\ & - \left( \varepsilon_\beta \frac{R_{mA\beta} \{C_A\}}{K_{A\beta} + \{C_A\}} + a_v|_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma \frac{R_{mA} \{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \right) \end{aligned}$$

- Para a espécie química  $B$  – Equação (A.2-77)

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_B\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_B\} \right) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_B\}) - \\ & - \left( \varepsilon_\beta \frac{R_{mB\beta} \{C_B\}}{K_{B\beta} + \{C_B\}} + a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB} \varepsilon_\sigma \frac{\{C_B\}}{K_{B\sigma} + \{C_B\}} \right) + \\ & + \left( \varepsilon_\beta \frac{R_{mA\beta} \{C_A\}}{K_{A\beta} + \{C_A\}} + a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \varepsilon_\sigma \frac{\{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \right) \end{aligned}$$

- Condições restritivas específicas da microescala para espécie química  $A$

$$\phi_0 = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}} \ll 10$$

$$\phi_1 = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A}} \ll 10$$

- Condições restritivas específicas da microescala para espécie química  $B$

$$\phi_{0B} = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_B \rangle^\gamma}} \ll 10$$

$$\phi_{1B} = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB}}{\mathcal{D}_\gamma K_B}} \ll 10$$

- Restrições associadas ao modelo na macroescala

$$\text{I. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (1 - \varepsilon_\gamma) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} t^* a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1$$

$$\text{II. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 \langle v_\beta \rangle^\beta \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h \mathcal{L}} \right\} \ll 1$$

$$\text{III. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma\kappa}) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h \mathcal{L}^2} \right\} \ll 1$$

- Para espécie química A

$$\text{IV. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 K_{A\beta} R_{mA\beta} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{(\{C_A\} + K_{A\beta}) (\{C_A\} + K_{A\beta}) \text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1$$

$$\text{V. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 K_{A\sigma} a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{(\{C_A\} + K_{A\sigma}) (\{C_A\} + K_{A\sigma}) \text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1$$

- Para espécie química B

$$\text{IV. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 K_{B\beta} R_{mB\beta} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{(\{C_B\} + K_{B\beta}) (\{C_A\} + K_{B\beta}) \text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1$$

$$\text{V. } \left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 K_{B\sigma} a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{(\{C_B\} + K_{B\sigma}) (\{C_B\} + K_{B\sigma}) \text{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1$$

## APÊNDICE B

### DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.

Neste apêndice é apresentada a metodologia empregada na determinação dos parâmetros cinéticos, a constante da taxa de degradação bioquímica por volume de biopartícula -  $R_{mi}a_v|_{\gamma\kappa}$  - e a constante de meia saturação -  $K_i$ .

A determinação desses parâmetros é feita a partir dos dados de concentração experimentais, obtidos da literatura, no interior do biorreator.

Considerando-se as reações consecutivas  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , no estado estacionário, o balanço de massa das espécies químicas no volume elementar do leito são:

$$\frac{d\{C_A\}}{dt^*} + \varepsilon_\sigma \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}\{C_A\}}{K_A + \{C_A\}} = 0 \quad (B-1)$$

$$\frac{d\{C_B\}}{dt^*} - \varepsilon_\sigma \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA}\{C_A\}}{K_A + \{C_A\}} + \varepsilon_\sigma \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB}\{C_B\}}{K_B + \{C_B\}} = 0 \quad (B-2)$$

onde  $t^*$  é o tempo espacial correspondente à posição axial.

Para a determinação da constante da taxa de degradação bioquímica por volume de biopartícula -  $R_{mA}a_v|_{\gamma\kappa}$  - admite-se que no início do reator, onde a concentração da espécie química  $A$  é elevada, a cinética é de ordem zero pois  $\{C_A\} \gg K_A$ . Desta forma a Equação (B-1) torna-se:

$$\frac{d\{C_A\}}{dt^*} + \varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma_K} R_{mA} = 0 \quad (\text{B-3})$$

Integrando-se a Equação (B-3), tem-se

$$\{C_A\} = \{C_A\}^0 - \varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma_K} R_{mA} t^* \quad (\text{B-4})$$

Assume-se que  $\varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma_K} R_{mA} = k'_A X$ , onde  $X$  é a concentração de biomassa no reator.

Graficando-se  $1 - \frac{\{C_A\}}{\{C_A\}^0}$  em função de  $\frac{X t^*}{\{C_A\}^0}$  e determinando a melhor reta, obtém-se  $k'_A$  e, conseqüentemente,  $R_{mA} a_v|_{\gamma_K}$  para cada caso.

Para a determinação da constante de meia saturação -  $K_A$  -, lineariza-se a Equação (B-1), utilizando o método de Lineweaver – Burk (Price e Stevens, 1989). Então tem-se:

$$\frac{1}{-\frac{d\{C_A\}}{dt^*}} = \frac{K_A}{\varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma_K} R_{mA}} \frac{1}{\{C_A\}} + \frac{1}{\varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma_K} R_{mA}} \quad (\text{B-5})$$

Lembrando que  $\varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma_K} R_{mA} = k'_A X$ , faz-se um gráfico de  $\frac{1}{-\frac{d\{C_A\}}{X dt^*}}$  em função de  $\frac{1}{\{C_A\}}$ , com o coeficiente linear obtido do modelo cinético de ordem zero, determina-se o

valor do coeficiente angular da reta, obtendo-se o valor de  $K_A$ .

Desta forma, são obtidos os parâmetros cinéticos do nitrato para todos os casos estudados.

Para a determinação dos parâmetros cinéticos de degradação da espécie química  $B$ , nitrito, duas metodologias são empregadas.

A primeira, quando a concentração máxima da espécie química  $B$  é alta e este máximo ocorre quando não há mais concentração da espécie química  $A$ , permite considerar cinética de ordem zero nesses pontos do reator. Desta forma a Equação (B-2) torna-se

$$\frac{d\{C_B\}}{dt^*} + \varepsilon_{\sigma} a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB} = 0 \quad (\text{B -6})$$

Emprega-se, então, a mesma metodologia já empregada para a espécie química *A*.

A segunda é empregada quando a concentração máxima da espécie química *B* não é alta e/ou seu máximo ocorre quando ainda há concentração da espécie química *A*.

Nesse caso, o procedimento adotado é a linearização da Equação (B-2) pelo método de Lineweaver – Burk, assumindo  $\varepsilon_{\sigma} a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB} = k'_B X$ , ou seja,

$$\frac{1}{-\frac{d\{C_B\}}{Xdt^*} + \frac{k'_A\{C_A\}}{\{C_A\} + K_A}} = \frac{K_B}{k'_B} \frac{1}{\{C_B\}} + \frac{1}{k'_B} \quad (\text{B -7})$$

Graficando-se  $\frac{1}{-\frac{d\{C_B\}}{Xdt^*} + \frac{k'_A\{C_A\}}{\{C_A\} + K_A}}$  em função de  $\frac{1}{\{C_B\}}$ , determina-se os

coeficientes angular e linear da melhor reta, obtendo-se, assim,  $k'_B$  e  $K_B$ . Determina-se  $\varepsilon_{\sigma} a_v|_{\gamma\kappa} R_{mNO_2}$  e  $K_{NO_2}$  para cada caso estudado.